



**Hugo Alexandre
Gonçalves da Rocha
Fernandes**

**Valorização de resíduos para a produção de
espumas à base de vidro**





**Hugo Alexandre
Gonçalves da Rocha
Fernandes**

**Valorização de resíduos para a produção de
espumas à base de vidro**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Cerâmica e do Vidro, realizada sob a orientação científica do Dr. José Maria da Fonte Ferreira, professor associado com agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

À minha esposa, Rute, e ao meu filho, Tomás.

Aos meus pais.

o júri

Prof. Dr. José Maria da Fonte Ferreira

Professor associado com agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. António Tomás da Silva Fonseca

Professor Associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Fernando Jorge Lino Alves

Professor Associado do Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

Em primeiro lugar quero e devo agradecer ao Dr. José Maria Fonte Ferreira pelas condições criadas, sem as quais esta dissertação não teria sido possível. Em particular pela exigência e rigor científicos e pela discussão de ideias, principalmente na fase final da elaboração desta tese.

Quero também agradecer ao Dr. Dilshat Tulyaganov, do Scientific Research Institute of Space Engineering de Tashkent (Uzbequistão), pelo apoio e ideias que contribuíram de forma determinante para os resultados obtidos neste trabalho.

Quero ainda deixar um agradecimento a todos aqueles que colaboraram no desenvolvimento deste trabalho:

- Aos técnicos do Dep. de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, Eng^a Maria Conceição da Costa, licenciado Jorge Corker, Eng^a Célia Miranda, Mestre Marta Ferro, pelo apoio durante a fase de realização experimental;
- Ao Dr. Simeon Agathopoulos e à Paula Torres, colegas em diversos trabalhos, pela amizade e pela contribuição para o enriquecimento da minha experiência no laboratório;
- A todos os meus colegas de laboratório pela boa disposição e bom ambiente de trabalho.

palavras-chave

Resíduos de vidro, cinzas volantes , espumas de vidro, materiais porosos.

resumo

O presente trabalho focou-se na valorização de resíduos industriais, incluindo resíduos de vidro plano, cinzas volantes, lamas de mármore e lixas à base de carboneto de silício. Os resíduos de vidro plano e as cinzas volantes foram usados como as “matérias-primas” principais. O carboneto de silício comercial ou derivado da calcinação das lixas, bem como carbonatos de cálcio e de magnésio na forma de lamas de mármore e de dolomite, foram utilizados como agentes expansivos.

Os resultados mostraram que é possível produzir espumas à base de vidro utilizando todos os diferentes tipos de agentes expansivos, embora o SiC seja o mais eficaz, requerendo apenas a adição otimizada de 1% em peso para maximizar a fracção de poros. A adição de 1% de SiC permitiu obter valores de densidade aparente de $\approx 0,20 \text{ g.cm}^{-3}$ e de resistência mecânica à compressão de cerca de 0,8 MPa, a qual pode ser incrementada para $\approx 2,6 \text{ MPa}$ pela adição de um vidro à base de Anortite-Diopside preparado no laboratório, sem que os valores de densidade aparente fossem significativamente afectados ($0,25 \text{ g.cm}^{-3}$). Por outro lado, a substituição do SiC comercial pelas lixas calcinadas mostrou-se igualmente eficaz na produção de espumas com propriedades semelhantes.

A incorporação de cinzas volantes nas formulações das espumas mostrou-se viável até teores de cerca de 20%, permitindo obter valores de densidade aparente próximos de $0,20 \text{ g.cm}^{-3}$ com o SiC como agente expansivo. A substituição nestas formulações do SiC por 1-2% de carbonatos resultou num abaixamento de 100°C na temperatura óptima de sinterização (850°C), e em valores de densidade aparente e de resistência mecânica à compressão superiores ($0,36\text{-}0,41 \text{ g.cm}^{-3}$ e $2,4\text{-}2,8 \text{ MPa}$, respectivamente).

keywords

Glass wastes, fly ashes , glass foams, porous materials.

abstract

This work aimed at reusing industrial wastes, including flat sheet glass wastes, fly ashes, marble sludges and SiC-based polishing paper. Glass wastes and fly ashes were used as main "raw-materials". Commercial Silicon carbide and SiC derived from calcined polishing paper, as well as calcium and magnesium carbonates (marble sludge and dolomite) were used as foaming agents.

According to the results, it was possible to produce glass foams using any of the above foaming agents, although SiC reveled to be the most efficient one, since it just required an optimal addition of 1 wt.% to maximize porosity. The addition of 1 wt.% SiC gave foams with apparent density and compressive strength values of 0.20 g.cm^{-3} and 0.8 MPa, respectively, which could be improved to $\approx 2.6 \text{ MPa}$ by adding a home made Anortite-Diopside glass. The use of calcined SiC-based polishing paper to replace commercial SiC resulted in the production of glass foams with similar properties.

The incorporation of fly ashes in the glass foam formulations using SiC as foaming agent was successful up to 20 wt.%, resulting in apparent densities of about 0.20 g.cm^{-3} . Replacing of SiC by 1-2% of carbonates resulted in a decrease of 100°C in the optimal sintering temperature and in superior values for apparent density and compressive strength ($0.36\text{-}0.41 \text{ g.cm}^{-3}$ and $2.4\text{-}2.8 \text{ MPa}$, respectively).

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – Introdução	1
1.1. Estado do conhecimento	1
1.1.1. Produção e reciclagem de resíduos: panorama actual	1
1.1.2. Os resíduos utilizados neste estudo: o vidro plano e as cinzas volantes ...	8
1.1.2.1. Os resíduos de vidro plano	8
1.1.2.2. As cinzas volantes	8
1.1.3. Os materiais porosos de matriz cerâmica ou vítrea	12
1.1.4. Espumas de vidro: definição, propriedades e aplicação	16
1.1.5. Processamento de espumas de vidro	18
1.2. Plano de trabalho	19
CAPÍTULO 2 – Matérias-primas e sua caracterização	23
2.1. Procedimento experimental	23
2.1.1. Recolha e preparação dos resíduos de vidro plano	23
2.1.2. Amostragem das cinzas	24
2.1.3. Preparação do vidro AD	24
2.1.4. Obtenção de SiC a partir da queima de papel de lixas	25
2.1.5. Caracterização das matérias-primas	25
2.1.5.1. Caracterização química	26
2.1.5.2. Caracterização física	27
2.1.5.2.1. Área superficial específica	27
2.1.5.2.2. Densidade	28
2.1.5.2.3. Análise granulométrica	29
2.1.5.2.4. Morfologia	29
2.1.5.3. Caracterização cristalográfica	29
2.1.5.4. Caracterização térmica	30
2.2. Resultados e discussão	31
2.2.1. Caracterização química	31
2.2.2. Caracterização física	33
2.2.3. Caracterização cristalográfica	36

2.2.4. Caracterização térmica	37
2.3. Conclusões	40
CAPÍTULO 3 – Preparação de espumas de vidro com SiC como agente expansivo	43
3.1. Procedimento experimental	43
3.2. Resultados e discussão	48
3.3. Conclusões	60
CAPÍTULO 4 – Preparação de espumas de vidro com carbonatos como agentes expansivos	63
4.1. Procedimento experimental	63
4.2. Resultados e discussão	65
4.3. Conclusões	79
CAPÍTULO 5 – Conclusões gerais e trabalhos futuros	81
5.1. Conclusões gerais	81
5.2. Trabalhos futuros	82
BIBLIOGRAFIA	85

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 Representação esquemática da formação e precipitação das cinzas volantes, retirado de [Aitcin 98].
- Figura 1.2 Cinzas volantes vistas ao microscópio electrónico [EDP 92].
- Figura 2.1 Distribuições de tamanho das partículas das “matérias-primas” principais VP, CV e AD.
- Figura 2.2 Distribuições de tamanho das partículas dos agentes expansivos S, C e D.
- Figura 2.3 Micrografias das cinzas volantes.
- Figura 2.4 Difractograma de raios-X dos resíduos de vidro VP.
- Figura 2.5 Difractograma de raios-X das cinzas volantes
- Figura 2.6 Difractograma de raios-X das lamas de mármore e da dolomite.
- Figura 2.7 Análise dilatométrica do vidro plano.
- Figura 2.8 ATD e ATG do SiC (S).
- Figura 2.9 ATD e ATG das lamas de mármore (C).
- Figura 2.10 ATD e ATG da dolomite (D).
- Figura 3.1 Comparação das distribuições granulométricas antes e depois da mistura em agitador rápido.
- Figura 3.2 Aspecto de uma amostra rectificada.
- Figura 3.3 Esquema do procedimento experimental.
- Figura 3.4 Curvas de iso-viscosidade (em mPa.s) para o vidro $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ a 900°C e a 1000°C [Kukolev 71].
- Figura 3.5 Aspecto geral das espumas produzidas.
- Figura 3.6 Efeito da composição na resistência mecânica à compressão.
- Figura 3.7 Variação da densidade com o teor de SiC e relação com o aspecto da microestrutura (porosidade).
- Figura 3.8 Variação da densidade com o teor de vidro AD e relação com o aspecto da microestrutura (porosidade).
- Figura 3.9 Variação da resistência mecânica à compressão com o teor de AD.
- Figura 3.10 Microestrutura dos septos das espumas de composição VP-S₁ (a), VP-AD₅-S₁ (b) e VP-AD₁₀-S₁ (c).
- Figura 3.11 Curvas dilatométricas da espuma VP-S₁ e das espumas congêneres com 3, 5 e 10% de AD.

- Figura 3.12 Espectro de DRX das espumas sinterizadas a 850°C.
- Figura 3.13 Variação da densidade aparente com a granulometria de S_L .
- Figura 3.14 Variação da densidade com o teor de cinzas volantes.
- Figura 4.1 Aspecto das amostras $VP_{100-\chi}CV_{\chi}$ sinterizadas a 900 °C.
- Figura 4.2 Variação da densidade aparente (símbolos vazios) e da resistência à compressão (símbolos a cheio) com a temperatura para as espumas preparadas com lamas calcárias.
- Figura 4.3 Variação da densidade aparente (símbolos vazios) e da resistência à compressão (símbolos a cheio) com a temperatura para as espumas preparadas com dolomite.
- Figura 4.4 Variação da densidade aparente em função da temperatura e do tipo de agente expansivo (para teores de 1%).
- Figura 4.5 Variação da densidade aparente em função da temperatura e do tipo de agente expansivo (para teores de 5%).
- Figura 4.6 Variação da densidade aparente (símbolos vazios) e da resistência à compressão (símbolos cheios) com o teor de carbonatos para as espumas sinterizadas a 850°C.
- Figura 4.7 Relação entre a resistência à compressão e a microestrutura para as espumas com lamas calcárias sinterizadas a 850°C.
- Figura 4.8 Variação dos valores de absorção de água (símbolos vazios) e da porosidade (símbolos a cheio) para as composições com 1% de carbonatos com a temperatura.
- Figura 4.9 Difractogramas das espumas preparadas com lamas calcárias tratadas a várias temperaturas.
- Figura 4.10 Difractograma das espumas preparadas com dolomite tratadas a várias temperaturas.
- Figura 4.11 Difractograma das espumas preparadas com 1 e 5 % de carbonatos sinterizadas a 850°C.
- Figura 4.12 Difractograma das espumas preparadas com com 5 % de carbonatos sinterizadas a várias temperaturas.
- Figura 4.13 Evolução com a temperatura das microestruturas porosas obtidas a partir da formulação VP-CV- C_1 .
- Figura 4.14 Microestrutura da espuma VP-CV- C_1 sinterizada a: (a) 750°C, (b) 850°C e (c) 950°C.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Alguns trabalhos de reutilização de diversos resíduos sólidos, em matrizes cerâmicas ou similares feitos nos últimos anos.
Tabela 1.2	Alguns exemplos da aplicação particular de cinzas volantes e resíduos de vidro em matrizes cerâmicas ou similares.
Tabela 1.3	Propriedades físicas típicas das cinzas volantes [Vries 95].
Tabela 1.4	Propriedades típicas de espumas cerâmicas comerciais.
Tabela 2.1	Composição do vidro AD.
Tabela 2.2	Técnicas e equipamentos utilizados na caracterização das matérias-primas.
Tabela 2.3	Composição química das “matérias-primas” utilizadas (% em peso).
Tabela 2.4	Elementos metálicos presentes nas cinzas volantes (CV) determinados por ICP.
Tabela 2.5	Propriedades físicas das “matérias-primas”.
Tabela 2.6	Pontos de interpolação relativos à distribuição de tamanhos das partículas de todos os componentes utilizados nas formulações das espumas.
Tabela 2.7	Algumas propriedades térmicas dos vidros VP e AD.
Tabela 3.1	Composições das misturas estudadas.
Tabela 3.2	Relação entre as referências das lixas e o tamanho médio de grão das composições com 1% de S_L .
Tabela 3.3	Formulações com incorporação de cinzas volantes.
Tabela 3.4	Propriedades das espumas sinterizadas.
Tabela 4.1	Composições das misturas estudadas.
Tabela 4.2	Propriedades das espumas sinterizadas a 850°C.

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
K α	Radiações α
<	Menor do que
\approx	Aproximadamente
λ	Comprimento de onda
P'	Porosidade
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _f	Temperatura de amolecimento
T _c	Temperatura de cristalização
rpm	Rotações por minuto
d _a	Densidade aparente
d	Densidade real
P	Pressão
P ₀	Pressão do vapor de saturação
V _{ads}	Volume de gás adsorvido
V _m	Volume necessário para formar a monocamada
V _C	Volume da célula de amostra
V _R	Volume da célula de admissão de He
P ₁	Pressão interna da célula de amostra
P ₂	Pressão depois de aberta a válvula

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
ADil	Análise dilatométrica
DRX	Difracção de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
ICP-OES	Espectrofotometria de emissão de plasma por acoplamento induzido
ISO	International Organization for Standardization
PR	Perda ao rubro
MEV	Microscopia electrónica de varrimento
OMS	Organização Mundial de Saúde
UE	União Europeia
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Teoria Burnaeur-Emmet-Teller
CMC	Carboxi-metil-celulose
Exo	Reacção exotérmica
Endo	Reacção endotérmica
CDT	Coeficiente de dilatação térmica
ICDD	International Centre for Diffraction Data
VP	Resíduos de vidro plano
CV	Cinzas volantes
AD	Vidro Anortite-Diopside
S	Carboneto de silício (SiC)
S _L	Carboneto de silício obtido pela queima de lixas
C	Lamas de mármore (calcite)
D	Dolomite

CAPÍTULO 1

Introdução

Neste capítulo pretende-se fazer uma breve descrição do estado do conhecimento sobre as espumas de vidro e abordar a questão do aumento da produção de resíduos e da sua reciclagem, nomeadamente em relação ao vidro e às cinzas volantes. Faz-se uma breve revisão bibliográfica de vários estudos sobre a utilização de resíduos de vidro plano e de cinzas volantes, principalmente para a produção de espumas de vidro, explica-se em que consistem e referem-se as propriedades mais relevantes e aplicações práticas deste tipo de espumas.

1.1. Estado do conhecimento

1.1.1. Produção e reciclagem de resíduos: panorama actual

Uma das grandes preocupações dos países desenvolvidos é a eliminação e/ou a redução dos resíduos, que continuam a acumular-se a um ritmo crescente impulsionado por uma actividade industrial intensa. A exploração dos recursos naturais e o desenvolvimento tecnológico podem provocar graves consequências ambientais. Por este motivo, nas últimas décadas temos assistido à degradação do meio ambiente.

É nesta perspectiva que a reutilização de diversos tipos de resíduos assume importância relevante. A reutilização directa de alguns resíduos é já uma realidade em Portugal, como acontece com a reciclagem de papel e do vidro.

No entanto, uma significativa fracção dos resíduos ou subprodutos industriais não é directamente reciclável. Tradicionalmente estes resíduos têm sido depositados em aterros específicos, o que tem vindo a originar outro tipo de problemas como: a rápida extinção da capacidade projectada dos aterros, a existência de lixiviados de difícil tratamento, emissões gasosas, etc. [Ferreira 02].

O nosso País não se encontra numa situação particularmente brilhante em matéria de gestão de resíduos industriais, pela simples razão de que as principais vias de solução encaradas se encontram atrasadas ou no início de uma solução estruturada. São exemplos do que se afirmou os projectos de adaptação ambiental e os aterros para resíduos industriais, perigosos ou banais [DL 99].

As condicionantes de ordem legislativa, de fiscalização, de imagem das empresas, etc., pesam ainda pouco relativamente às condicionantes económicas, nas opções relativas ao destino dado aos resíduos. Não surpreende, por isso, que, até ao momento presente, as lixeiras tenham sido o destino mais frequente de resíduos dos mais variados tipos. Para além do custo reduzido ou nulo da deposição nesses locais, a existência de uma ou mais lixeiras em cada município contribui também para minimizar os custos de transporte. Apesar da proximidade das lixeiras, a descarga anárquica nos mais diversos locais ou o depósito por tempo indeterminado dentro dos próprios perímetros industriais determinam custos ainda mais baixos para quem os deposita e daí a expansão dessas práticas. Também no domínio da valorização e reciclagem abundam os exemplos de práticas de gestão de resíduos, que outra motivação não têm que não seja a económica, com consequências ambientais negativas inerentes [DL 99].

Preocupada com os efeitos do ambiente sobre a saúde, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu metas para esta área. A primeira destas, reformulada, mantém que «os Estados deveriam ter desenvolvido e estar a implementar políticas de ambiente e saúde que assegurem a sustentabilidade ecológica do desenvolvimento, a prevenção efectiva e o controlo dos riscos ambientais para a saúde e a equidade no acesso a ambientes saudáveis». É

portanto essencial o conhecimento dos efeitos positivos e negativos dos factores ambientais sobre a saúde das populações, bem estabelecidos nalguns casos, menos bem quantificados noutros, apenas presumidos em muitas situações [MS 85].

A industrialização, ao induzir o crescimento económico, o desenvolvimento do bem-estar social e o melhoramento de serviços, contribuiu de maneira decisiva para melhorar a saúde das populações. Mas a actividade industrial também alterou o ambiente em que vivemos e introduziu uma gama mais alargada de factores de risco para a saúde dos trabalhadores e da população em geral, os quais actuam quer directa quer indirectamente através do ambiente. Ao nível do ambiente físico verifica-se a poluição do ar, da água, do solo e da cadeia alimentar, com consequências globais sobre o planeta, de que são exemplo as alterações climáticas. Uma das consequências do desenvolvimento e também da actividade industrial é a produção de resíduos.

Ainda segundo a OMS, «todos os Estados membros deveriam ter controlado eficazmente os riscos para a saúde pública causados pelos resíduos sólidos e perigosos e pela poluição do solo» e mais recentemente refere que o controlo da poluição deve gradualmente ser substituído pela sua prevenção».

A maior parte dos países não controla com rigor a eliminação de resíduos; os dados quantitativos e qualitativos são escassos e do mesmo modo são poucos os dados relativos aos seus efeitos sobre a saúde.

A situação vivida em Portugal nos últimos anos, em matéria de gestão de resíduos, traduziu-se em situações por vezes gravosas, com elevados efeitos no ambiente. A falta de infra-estruturas adequadas a uma correcta gestão desses resíduos levou a que fossem atingidos níveis de contaminação do solo, do ar ou da água, sem que por vezes se ponderassem as suas implicações em termos ambientais [DL 99].

A crescente consciencialização e consequente maior exigência ambiental das populações, bem como as imposições em termos de normas e regulamentações comunitárias, adoptadas a nível nacional na sequência da adesão à União Europeia, obrigaram a inverter esta situação: inicia-se o abandono dos

tratamentos fim de linha e caminha-se em direcção a um desenvolvimento sustentável.

O incremento da componente de reutilização e valorização conduzirá, entre outros aspectos, a uma redução do quantitativo de resíduos existentes, o que contribui para minimizar os riscos para a saúde das populações.

A reciclagem envolve o processamento de um resíduo num novo produto ou material. O preço e a disponibilidade das matérias-primas foi sempre um dos maiores incentivos para a implantação da reciclagem, embora distorções e barreiras de mercado tenham por vezes desencorajado as empresas da exploração deste potencial.

Este tipo de valorização envolve diversas vantagens e inconvenientes [DL 99]:

a) Vantagens:

- Aumento do tempo de vida e maximização do valor extraído das matérias-primas (que só deveriam ser utilizadas quando realmente necessárias);
- Poupanças energéticas;
- Menores quantidades para eliminação;
- Participação activa dos consumidores, o que implica uma maior consciência ambiental;

b) Desvantagens:

- Custos de recolha, transporte e reproprocessamento;
- Por vezes maior custo de materiais reciclados (em relação aos produzidos com matérias-primas virgens);
- Instabilidade dos mercados para materiais reciclados e que podem ser rapidamente distorcidos por alterações na oferta e procura (nacional ou internacional).

A incorporação de resíduos industriais em produtos cerâmicos, ou outro tipo de materiais, pode constituir uma solução interessante, quer do ponto de vista ambiental (não utilização de aterros, redução do uso de recursos naturais, etc.) quer do ponto de vista económico (redução dos custos globais da matéria prima, custos de transporte e de deposição em aterro, etc.). Adicionalmente, a incorporação de resíduos num produto cerâmico é um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que a sua reacção com

a matriz cerâmica é potenciada a alta temperatura. A adequada caracterização de um resíduo é imprescindível à sua correcta reincorporação num produto cerâmico. O conhecimento sobre a composição química e mineralógica, o seu comportamento térmico e a distribuição de tamanho das partículas são fundamentais [Costa 02].

Nessa sequência, os estudos de valorização devem definir: as necessidades de pré-tratamento do resíduo, a selecção adequada de uma matriz cerâmica para incorporação, a avaliação das alterações induzidas nos processos de fabrico e no produto final e, eventualmente, a elaboração de novos produtos.

Existem vários estudos que indicam as potencialidades da reutilização de diferentes resíduos, quer industriais quer domésticos, em produtos cerâmicos. Na Tabela 1.1 estão resumidos alguns destes trabalhos feitos recentemente.

Uma análise da tabela permite verificar que grande parte dos estudos de reutilização de resíduos sólidos na indústria cerâmica se direcciona, sobretudo, para os materiais de construção: tijolos e telhas. A menor exigência de qualidade destes materiais em relação a outros produtos cerâmicos (por exemplo, em termos de resistência mecânica, cor, retracções e porosidade) e a sua maior heterogeneidade composicional podem ser factores determinantes para a escolha deste tipo de pastas para incorporar resíduos [Couto 01, Torres 04]. Por outro lado, a incorporação de resíduos industriais ou domésticos neste tipo de produtos, tem muitas das vezes um efeito positivo no processamento tecnológico (por exemplo, na diminuição da temperatura de cozedura) além de que as possíveis alterações não têm implicações relevantes para a funcionalidade do produto (por exemplo, na alteração de cor e porosidade). A quantidade total de matérias-primas processadas diariamente pelas empresas de cerâmicos estruturais (uma unidade de tamanho médio pode processar cerca de 200 ton/dia) permite a incorporação de grandes quantidades de resíduos, mesmo quando se incorporam baixos teores (até 5 %) [Couto 01].

A Tabela 1.2 refere-se à utilização, em particular, de resíduos de cinzas (de diferentes origens) e resíduos de vidro para incorporação em composições de materiais cerâmicos ou vitrocerâmicos.

Tabela 1.1 - Alguns trabalhos de reutilização de diversos resíduos sólidos, em matrizes cerâmicas ou similares feitos nos últimos anos.

Ano	Autores	Resíduo(s) utilizado(s)	Produto obtido
2000	[Saikia 00]	Lamas oleosas	Tijolos
2001	[Ekonomakou 01]	Lamas ETAR	Tijolos
	[Couto 01]	Lamas de galvanização	Tijolos
	[Hermans 01]	Vidro de televisões usadas	Vidro
	[Oliveira 01]	Lama da indústria do papel	Rev. cerâmico
2002	[Monteiro 02]	Resíduos oleosos	Tijolo e telha
	[Gheroghe 02]	Resíduos de cromagem	Matrizes cerâmicas
	[Karamanov 02]	Lamas metalúrgicas	Vidros ferrosos
	[Zawrah 02]	Hidróxido de cálcio	Cimento refractário
	[Gorokhovsky 02]	Lamas metalúrgicas	Vitrocerâmicos
	[Ferreira 02a]	Caco de porcelana	Porcelana
2003	[Kavouras 03]	Cinzas	Produtos vítreos
	[Catarino 03]	Resíduos de rochas	Pavimento cerâmico
2004	[Torres 04]	Resíduos de granito	Grés porcelânico
	[Monteiro 04]	Resíduos de granito	Telhas
2005	[Segadães 05]	Resíduos de rochas	Pavimento cerâmico
	[Menezes 05]	Resíduos de granito	Tijolos
2007	[Fernandes 07]	Cinzas de couro	Grés porcelânico

Também no caso dos materiais porosos (de matriz cerâmica ou vítrea) têm sido feitos vários estudos nos últimos anos no sentido da utilização de resíduos ou subprodutos industriais como matérias-primas e diferentes métodos de processamento [Lyckefeldt 98, Tulliani 99, Lemos 00, Schmidt 01, Ebaretombofa 02, She 03, Garrn 04, Aralki 05, Rambo 06, Gonzenbach 07]. As questões ambientais e económicas são, também neste caso, as principais razões para o crescente interesse para a incorporação de resíduos nas composições destes materiais.

Tabela 1.2 - Alguns exemplos da aplicação particular de cinzas volantes e resíduos de vidro em matrizes cerâmicas ou similares.

Ano	Autores	Resíduo(s) utilizado(s)	Produto obtido
1998	[Youssef 98]	Vidro	Pav./rev.
1999	[Barbieri 99]	Cinzas volantes	Vitrocerâmicos
2000	[Erol 00]	Cinzas volantes	Vitrocerâmicos
2001	[Leroy 01]	Cinzas volantes	Vitrocerâmicos
2002	[Leshina 02]	Vidro	Revestimento
	[Matteuci 02]	Vidro	Grés porcelânico
	[Park 02]	Cinzas volantes	Vitrocerâmicos
	[Yum 02]	Vidro fluorescente	Vitrocerâmicos
2004	[Tucci 04]	Vidro	Grés porcelânico
	[Francis 04]	Vidro e Cinzas volantes	Vitrocerâmicos
2005	[He 05]	Cinzas volantes	Vitrocerâmicos
	[Andreola 05]	Tubos de raios catódicos	Vitrocerâmicos
	[Dana 05]	Cinzas volantes	Grés porcelânico
	[Olgun 05]	Cinzas volantes	Revestimento
2006	[Yum 06]	Vidro fluorescente	Vitrocerâmicos
	[Bragança 06]	Vidro	Porcelana
2007	[Karamberi 07]	Vidro	Vitrocerâmicos
	[Károly 07]	Cinzas volantes	Vitrocerâmicos
	[Haiying 07]	Cinzas volantes	Pavimentos
	[Zimmer 07]	Cinzas volantes	Pavimentos
	[Raimondo 07]	Vidro	Grés porcelânico
	[Luz 07]	Vidro	Grés porcelânico

1.1.2. Os resíduos utilizados neste estudo: o vidro plano e as cinzas volantes

1.1.2.1. Os resíduos de vidro plano

Os resíduos de vidro plano são provenientes sobretudo da indústria de construção e demolição (construção civil e engenharia civil) e das empresas de corte de vidro para aplicação em portas e janelas (vidrarias).

Um relatório da Comissão Europeia feito em 1999 [EC 99] apontava para uma produção de resíduos sólidos provenientes da indústria da construção e demolição na União Europeia (UE) de cerca de 180 milhões de toneladas por ano (este valor exclui as terraplanagens, escavação de solos, tubagens - esgotos, electricidade, água e gás - e vegetação). Desta quantidade, apenas cerca de 28 % é reutilizado ou reciclado na UE, sendo os restantes 72% colocados em aterros. Considerando uma densidade de $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$, isto significa que todos os anos é necessário um aterro de 10 m de profundidade com cerca de 13 km^2 de área (que corresponde sensivelmente à área de um círculo com 4 km de diâmetro).

Ainda de acordo com este relatório, em Portugal são produzidos anualmente cerca de 3 milhões de toneladas de resíduos na construção e demolição e apenas uma pequena quantidade é reutilizada ou reciclada. De facto, juntamente com a Espanha e a Grécia, Portugal é um dos países da UE que menos reutiliza ou recicla estes resíduos (< 5%), remetendo-os para aterro quase na totalidade. Tendo em conta que o vidro corresponde a cerca de 0,5% (em massa) dos resíduos da construção e demolição, Portugal produz anualmente cerca de 15000 toneladas de resíduos de vidro por ano provenientes destas actividades, valor que corresponde quase na sua totalidade a resíduos de vidro plano [Pereira 04].

1.1.2.2. As cinzas volantes

A grande necessidade de produção de energia eléctrica tem conduzido ao aumento do número de centrais termoeléctricas. As cinzas volantes são um subproduto industrial, resultante da combustão do carvão pulverizado nas centrais termoeléctricas. No processo de queima do carvão para produção de energia eléctrica, são libertadas cinzas juntamente com os gases da combustão, sob a

forma de partículas residuais em suspensão no ar, e daí o nome de cinzas volantes. Além destas cinzas, no fundo da câmara de combustão acumulam-se as cinzas pesadas (escórias) que consistem em aglomerados pesados e grossos de material. Para minimizar os efeitos negativos das cinzas volantes na atmosfera, é necessária a sua recolha, que é efectuada por intermédio de colectores mecânicos ou precipitadores electrostáticos (Figura 1.1) [Tanaka 03].

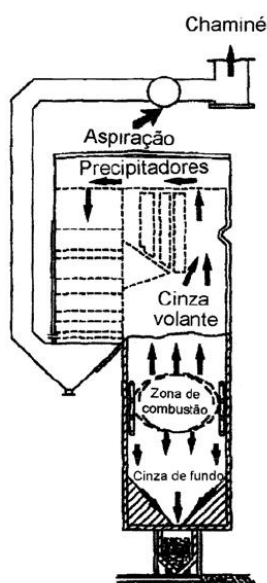


Figura 1.1 - Representação esquemática da formação e precipitação das cinzas volantes, retirado de [Aitcin 98].

A nível mundial, são produzidas anualmente cerca de 600 milhões de toneladas de cinzas volantes, e este valor tende a aumentar no futuro próximo [Moutsatsou 06]. Por exemplo, uma central de 1000 MW consome cerca de 12000 toneladas de carvão e produz cerca de 2000 toneladas de cinzas volantes diariamente. A reutilização destas cinzas varia, desde os excepcionais 100% na Holanda até valores inferiores a 20% noutros países da UE [Belardi 98].

Em Portugal, existem no momento duas centrais térmicas a carvão em funcionamento: uma em Sines e outra na zona do Pego-Abrantes, sendo ambas do mesmo tipo, com quatro grupos de geradores de vapor de 300 MW. Numa central deste tipo, cada grupo de 300 MW consome cerca de 110 toneladas de carvão por hora. Do carvão utilizado resulta em média 10% de cinzas, o que

significa que, por hora e por grupo de 300 MW, são produzidos numa central cerca de 11 toneladas de cinzas volantes [Coelho 92].

Para além destas centrais existe outra na Tapada do Outeiro, localizada próximo da cidade do Porto, neste momento desactivada. Durante a sua laboração, mais de 30 anos, produziu anualmente cerca de 100 mil toneladas de cinzas [EDP 92].

As cinzas volantes são consideradas como um material contaminante uma vez que a sua elevada área superficial específica conduz ao seu enriquecimento por elementos potencialmente tóxicos, que se condensam durante o arrefecimento dos gases de combustão [Querol 95]. Alguns metais pesados (como o cádmio, chumbo, zinco, mercúrio, etc.) tendem a concentrar-se e acumular-se nas cinzas volantes [Tanaka 03].

Na Europa, uma parte das cinzas volantes produzidas é utilizada na indústria cimenteira como aditivo, na construção rodoviária, na produção de materiais estruturais e como aditivo para solos [Querol 95]. No entanto, a maior parte das cinzas volantes produzidas (mais de 60%) são directamente colocadas em aterros. Isto tem um forte impacto negativo no ambiente devido à lixiviação de substâncias potencialmente tóxicas para o solo e para as águas subterrâneas, à alteração da composição da vegetação da vizinhança dos aterros e à acumulação de elementos tóxicos nas cadeias alimentares [Carlsson 93, Boccaccini 97].

O estudo da utilização das cinzas volantes em áreas como a síntese e aplicação de materiais, separação de compostos e até na agricultura pode expandir de forma positiva a reutilização destes resíduos e ajudar a reduzir os impactos ambientais e económicos [Lyer 01].

Os principais componentes das cinzas volantes são a sílica (SiO_2), a alumina (Al_2O_3) e o óxido de ferro (Fe_2O_3) que representam 70 a 90% da sua composição, e quantidades variáveis de outros óxidos como sejam os de cálcio, magnésio, potássio, sódio, titânio e sulfatos. Podem ainda ser detectados outros componentes (mais de 50) a maioria em baixa (0,10-0,01% em peso) ou muito baixa (<0,01% em peso) concentração, em que os mais usuais são o arsénio, cádmio, chumbo, cobre, crómio, manganês, mercúrio, níquel e zinco. Apresentam ainda carvão não queimado [CPPE 95, Vries 95].

As propriedades químicas e físicas das cinzas volantes dependem fortemente do tipo de carvão usado, do tamanho de partícula do carvão e das condições de operação da central. A cor das cinzas volantes pode ser castanha ou cinzenta, dependendo da sua composição química. A norma americana ASTM distingue dois tipos de cinzas volantes, as de classe F e as de classe C, em função das suas propriedades. As cinzas volantes da classe F são produto da queima de antracite ou carvão betuminoso e apresentam baixo teor em óxido de cálcio (< 7%) e contêm percentagens elevadas de sílica, alumina e óxido de ferro. As cinzas volantes da classe C são provenientes da queima da lenhite ou carvão sub-betuminoso e contêm teores superiores de óxido de cálcio (15-30%). As cinzas apresentam superfícies hidrofílicas e porosas.

O tamanho das partículas é uma das características de maior importância, que determina a reactividade das cinzas. As partículas finas das cinzas têm tendência a reagir mais facilmente por duas razões: em primeiro lugar, as partículas apresentam área superficial específica elevada, o que permite que uma grande parte da partícula possa ser atacada por hidróxidos e também se misture facilmente com outros compostos; em segundo lugar, as partículas finas arrefecem mais rapidamente quando saem da câmara de combustão, e daí resulta uma estrutura vítrea desordenada, mais reactiva [Lyer 01, Erol 00]. Algumas das propriedades físicas típicas das cinzas volantes são apresentadas na Tabela 1.3 [Vries 95].

Tabela 1.3 – Propriedades físicas típicas das cinzas volantes [Vries 95].

Propriedades físicas	Gama de Valores
Densidade específica	2,0 – 2,4 g.cm ⁻³
Densidade do pó	0,8 – 1,0 g.cm ⁻³
Tamanho de partícula	0,5 – 100 µm
Distribuição do tamanho de partícula	85-90% < 75 µm, 65-83% < 37 µm
Superfície específica	3000-4500 cm ² .g ⁻¹

Morfológicamente, a maioria das cinzas volantes é constituída por microesferas vítreas maciças (Figura 1.2) [EDP 92]. Uma fracção de 4 a 5% das cinzas volantes consiste em microesferas ocas, designadas por cenosferas que contêm uma mistura de gases (N_2 e CO_2), menos densas que a água. As microesferas maciças para além da parte amorfa podem apresentar, cristais de mulite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), hematite (Fe_2O_3) e quartzo (SiO_2) [Coelho 4, Vries 95].

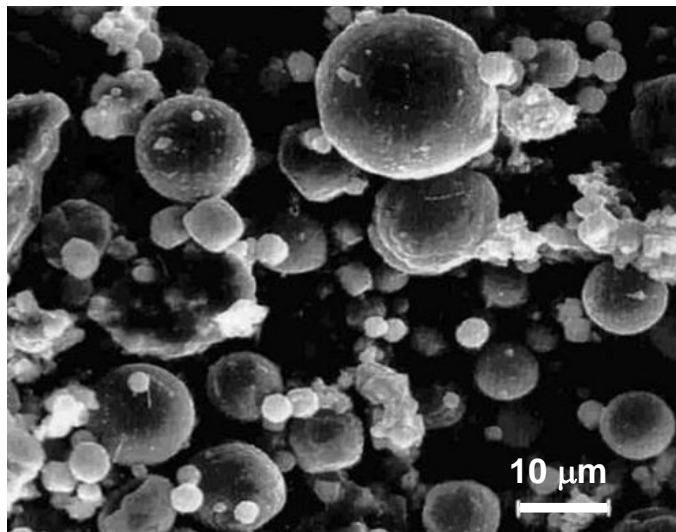


Figura 1.2 – Cinzas volantes vistas ao microscópio electrónico [EDP 92].

1.1.3. Os materiais porosos de matriz cerâmica ou vítrea

Os materiais porosos exibem propriedades e têm aplicações que normalmente não são atingidas pelos materiais densos convencionais. Desta forma, os materiais porosos encontram muitas aplicações como produto final e em vários processos tecnológicos. São utilizados quotidianamente em várias formas e composições, incluindo por exemplo espumas poliméricas para embalagem, estruturas leves em alumínio para a construção e aeronáutica e cerâmicos porosos para a purificação de água, isolamento térmico e acústico. Contrariamente ao que acontece com as estruturas porosas metálicas e poliméricas, os poros têm sido tradicionalmente evitados em componentes estruturais à base de materiais cerâmicos e de vidro devido ao seu efeito negativo

nas propriedades mecânicas. No entanto, o número de aplicações que requerem cerâmicos porosos tem aumentado nas últimas décadas, especialmente quando envolvem aplicações em ambientes com temperaturas elevadas, em operações prolongadas e sujeitas a desgaste e em meios corrosivos. Estas aplicações incluem, por exemplo, a filtração de metais fundidos, isolamento térmico de alta temperatura, suportes para reacções catalíticas, filtração de partículas na exaustão de gases em motores diesel e filtração de gases quentes corrosivos em vários processos industriais [Gauckler 85, Rice 98, Scheffler 05].

As vantagens da utilização de cerâmicos porosos neste tipo de aplicações estão normalmente associadas ao elevado ponto de fusão e elevada resistência à corrosão a alta temperatura, embora o desgaste tenda a aumentar com o aumento da fracção de poros. Outras propriedades relevantes incluem baixa densidade, baixa condutividade térmica, permeabilidade controlada, área superficial elevada e baixa constante dielétrica. A Tabela 1.4 apresenta alguns valores típicos de espumas cerâmicas comerciais [Scheffler 05].

Tabela 1.4 – Propriedades típicas de espumas cerâmicas comerciais.

Propriedade	Valor
Densidade	0,1-0,3 g.cm ⁻³
Porosidade	85-95 %
Resistência à compressão	0,4-6 MPa
Resistência à flexão	0,3-1 MPa
Módulo de elasticidade	0,6-1,5 GPa
Coefficiente de dilatação térmica	8,9×10 ⁻⁶ K ⁻¹
Condutividade térmica	0,04-0,08 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Calor específico	0,84 kJ ⁻¹ .K ⁻¹
Difusividade térmica a 0°C	(3,5-4,9)×10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹
Perda de transmissão sonora de frequência normal	28 dB/100 mm

Estas propriedades podem ser ajustadas para cada aplicação específica através do controlo da composição e da microestrutura. Variações no tipo de porosidade

(aberta ou fechada), tamanho, distribuição de tamanho e morfologia dos poros têm um grande efeito nas propriedades do material. Estas características microestruturais são grandemente influenciadas pelo método de processamento dos materiais porosos.

O método mais simples para a preparação destes materiais consiste na sinterização parcial de compactos porosos de pós ou na sinterização de misturas de pós em que ocorram reacções no estado sólido que conduzam a porosidade [Arita 95, Shan 05]. Este método resulta normalmente numa porosidade relativamente baixa (<60% em volume), com poros distribuídos homogeneamente na microestrutura.

Muitos métodos novos para a produção de cerâmicos porosos têm sido desenvolvidos no sentido de dar resposta ao aumento das aplicações potenciais para este tipo de materiais [Scheffler 05]. São sobretudo interessantes as técnicas versáteis que permitem um controlo da porosidade, morfologia dos poros e distribuição dos tamanhos de poros e que possam ser aplicadas em materiais cerâmicos com diferente composição química. Novas aplicações onde são exigidas composições químicas e microestruturas específicas incluem eléctrodos e suportes para baterias e células de combustível, enxertos para substituição de ossos e engenharia de tecidos, sensores químicos, conversão de radiação solar, entre outras [Rice 98, Scheffler 05, Will 97].

Os cerâmicos celulares são constituídos por vários arranjos de polígonos que preenchem o espaço (células) e podem ser classificados em estruturas favo-de-mel e espumas. Nas estruturas favo-de-mel as células formam um arranjo a duas dimensões enquanto as espumas são constituídas por arranjos tridimensionais de polígonos ocos [Colombo 06]. As espumas cerâmicas são uma classe específica de materiais porosos que consiste numa disposição tridimensional de células poliédricas com dimensões lineares entre 10 μm e 5 mm, empacotadas para ocupar o espaço e possuindo uma geometria que, quando isotrópica, se pode aproximar de um tetracaidecaedro. A forma das células depende de vários factores incluindo o processo de produção. Gibson e Ashby classificaram como espumas os materiais com densidade relativa inferior a 0,3 g.cm^{-3} [Green 03]. Contudo, este não será o critério adoptado no presente trabalho, uma vez que o

uso de carbonatos como materiais expansivos resultou em valores de densidade relativa superiores, embora dentro dos limites ($0,1-0,9 \text{ g.cm}^{-3}$) considerados por outros investigadores [Spiridonov 03].

Os principais métodos de processamento de espumas, estruturas favo-de-mel, fibras e esferas ocas foram recentemente revistos por Colombo [Colombo 06]. A produção de cerâmicos porosos e a sua aplicação em diferentes áreas está descrita num livro recente editado por Scheffler e Colombo [Scheffler 05]. Apesar desta literatura conter bastante informação acerca dos métodos de processamento e aplicações de cerâmicos porosos, as relações entre o processamento, microestrutura e propriedades para cada um dos métodos de produção ainda não está totalmente explorado [Mann 97].

Uma compreensão metódica destas relações ajudaria de forma significativa na selecção das técnicas de processamento que melhor se adaptassem à produção de material com a microestrutura e propriedades desejadas para cada aplicação específica. Por outro lado, é dada alguma relevância à produção de cerâmicos porosos mas não existe muita informação acerca de espumas à base de vidro.

Apesar das espumas de vidro, as suas propriedades e aplicações serem conhecidas há muito tempo, a sua produção industrial é limitada. As principais razões para o fraco crescimento da sua produção no passado foram o elevado custo e a fraca procura.

Enquanto no passado as espumas cerâmicas eram produzidas a partir de vidro preparado propositadamente para o efeito, com todos os custos inerentes (matérias-primas, instalações industriais, energia), agora é possível produzi-las com um custo mais baixo devido a uma maior disponibilidade de resíduos de vidro e melhor conhecimento dos parâmetros do processo. Para além disso, os isolamentos à base de materiais inorgânicos apresentam vantagens significativas no que respeita à sua resistência ao fogo, contrariamente aos materiais orgânicos que sendo inflamáveis, produzem fumos tóxicos [Scheffler 05].

1.1.4. Espumas de vidro: definição, propriedades e aplicação

As espumas de vidro (vidro celular) são materiais porosos constituídos por espaços vazios de dimensão variável (entre 10 μm a 5 mm). As células podem ser totalmente isoladas umas das outras (espumas de células fechadas ou porosidade fechada) ou maioritariamente abertas, com comunicação entre elas (espumas com porosidade aberta) [Rambo 06]. As espumas de vidro apresentam normalmente uma porosidade acima dos 90% em volume [Spiridonov 03].

Estes materiais possuem como principal característica uma densidade baixa (0,1-0,9 g.cm^{-3}) e uma resistência mecânica suficientemente elevada [Spiridonov 03]. De facto, estes materiais podem reproduzir materiais porosos naturais (cortiça, esponja, osso, coral) e representam uma evolução para a diminuição do peso das construções, maximizando, para uma dada densidade, a resistência mecânica e, com isso, abrindo o leque de aplicações.

No entanto, as espumas de vidro possuem outras propriedades importantes: elevada área superficial, baixa condutividade térmica, baixa constante dielétrica, boa estabilidade térmica e química, permeabilidade ou impermeabilidade de acordo com o tipo de porosidade (aberta ou fechada, respectivamente) e boa resistência ao ataque químico. Desta forma, estes materiais podem ser aplicados em diversas áreas como a indústria automóvel e aeroespacial, a construção civil (isolamento térmico de telhados, tetos e paredes sob condições de baixas ou altas temperaturas, isolamento acústico e barreiras de protecção contra de incêndios, as indústrias que utilizam processos a temperaturas elevadas (isolamento e barreiras térmicas, transferência de calor, absorção de impacto, isolamento acústico a temperaturas elevadas, suportes catalíticos, etc.) [Scheffler 05]. A sua elevada resistência ao ataque químico (excepto no caso de HF) permite a sua aplicação em ambientes agressivos (como o isolamento de chaminés, por exemplo) [Ducman 97]. A espuma de vidro é à prova de água líquida ou na forma de vapor e não queima. É dimensionalmente estável, tem resistência mecânica à compressão relativamente boa e é resistente à acção de insectos e micróbios. É um material livre de CFC (clorofluorocarbono) e HCFC (hidrogeno-clorofluorocarbono) e resistente à maioria dos reagentes industriais.

Estas propriedades excepcionais conferem às espumas de vidro a possibilidade de serem utilizadas em diversos ambientes industriais e domésticos. No caso da aplicação doméstica, é considerado o melhor material isolante do ponto de vista económico e ecológico [Steiner 06].

Os factores que influenciam o seu melhoramento são sobretudo: a densidade, a dimensão e morfologia das células, o grau de interligação e as características microestruturais das paredes entre os poros (septos) que suportam a estrutura. Os processos de fabrico passaram a ser adaptados de forma controlar estes factores e o interesse na produção destes materiais aumentou nos últimos anos. A elevada porosidade do material é obtida através de agentes expansivos ou formadores de espuma (*foaming agents*) que, ao sofrerem tratamento térmico, queimam e se decompõem, libertando substâncias gasosas quando o vidro se apresenta com uma viscosidade baixa (cerca de 10^7 - 10^8 poise) [Steiner 06].

As espumas de vidro não são muito utilizadas devido ao elevado custo da sua produção. De facto, os custos envolvidos constituem a chave que impede uma maior difusão da sua produção. De modo a reduzir os custos de produção das espumas de vidro, têm sido implementadas algumas alterações nomeadamente no que respeita às técnicas de produção e às matérias-primas. Antes de mais, a produção de espumas através da introdução de gases no vidro fundido (método utilizado no primeiro processamento industrial na década de 30 [Lytle 40]) foi substituída pela técnica de sinterização partindo de pós, que se baseia na decomposição ou oxidação de aditivos específicos [Demidovich 72] (*foaming agents*) e na consequente libertação de gases na massa vítrea. Por outro lado, o uso de pós finos de vidro permitiu a exploração de resíduos de vidro em substituição do vidro inicialmente produzido para o efeito [Owen 73]. Deste modo, é conseguida uma dupla poupança energética, uma vez que se podem baixar as temperaturas de processamento (a sinterização utiliza temperaturas bastante inferiores às necessárias para a produção de vidro fundido) e evitar a produção de vidro (utilizando os resíduos de vidro como matéria-prima). Por outro lado, recorrendo a matérias-primas mais baratas é possível tornar este material mais apetecível e utilizá-lo como substituto de materiais de isolamento acústico e térmico como as fibras de vidro, o poliestireno e o poliuretano [Scheffler 05].

1.1.5. Processamento de espumas de vidro

As propriedades das espumas de vidro e consequentemente o potencial para a sua utilização dependem fortemente da estrutura da espuma, nomeadamente do tamanho e distribuição de tamanho dos poros e da forma do material (blocos, placas ou material granulado). O processamento das espumas é um dos factores que mais influência tem sobre a estrutura final do material. As espumas podem ser produzidas principalmente através dos métodos seguintes [Steiner 06]:

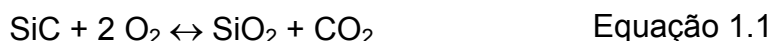
- a. Introdução e distribuição de gás num fundido de baixa viscosidade;
- b. Libertação e expansão de gases dissolvidos num fundido de baixa viscosidade em vácuo;
- c. Introdução de agentes formadores de espuma num fundido de forma a produzirem gás por dissociação ou reacção química (carbonatos, sulfatos ou nitratos);
- d. Mistura de um pó à base de vidro com agentes formadores de espuma e subsequente tratamento térmico.

Actualmente, as espumas de vidro são produzidas pelo método de tratamento térmico de pós (d). Este é o método mais simples e consiste basicamente na sinterização de uma mistura de pós de vidro e de aditivos que promovem a formação de uma fase gasosa durante o aquecimento da mistura. Estes aditivos são introduzidos na composição em pequenas quantidades e são normalmente designados na literatura por formadores de poros (*pore-forming agents*), agentes formadores de gás (*gas-forming agents*) ou agentes formadores de espuma (*foaming agents*). Vários processos ocorrem durante o tratamento térmico da mistura, resultando na formação de espuma. Quando a temperatura excede o ponto de amolecimento, as partículas de vidro começam a sinterizar e formam um corpo contínuo. As partículas do agente formador de espuma ficam isoladas pelo vidro amolecido e, acima de uma determinada temperatura, começam a libertar gases que originam a formação da espuma. A forma dos poros e as propriedades da espuma dependem fortemente da concentração e do tipo de agente usado [Spiridonov 03]. A formação de espuma depende de reacções de decomposição ou oxidação. As reacções de decomposição estão normalmente associadas a

carbonatos e sulfatos enquanto as reacções de oxidação são determinadas pela interacção dos aditivos ricos em carbono com a atmosfera de sinterização [Spiridonov 03, Demidovich 72].

É geralmente bem aceite que os agentes formadores de espuma se dividam em dois tipos: agentes de neutralização e agentes redox. O primeiro grupo inclui os sais (geralmente carbonatos), que se decompõem com o tratamento térmico libertando gases (CO_2). Geralmente, a libertação intensa de gases durante a sua decomposição acaba por quebrar as paredes dos poros, que colapsam formando um sistema complexo de cavidades no vidro. Este tipo de espumas de vidro apresenta boas características para o isolamento acústico [Spiridonov 03]. Os agentes redox são sobretudo usados na produção de espumas de vidro para aplicação como isoladores térmicos. Estes agentes formadores de espuma são materiais que contêm carbono na sua composição: coque, antracite, fuligem, grafite ou carboneto de silício. A libertação de gases nestes materiais está associada à sua oxidação por gases dissolvidos no fundido (oxigénio e anidrido sulfúrico) [Spiridonov 03]. O carboneto de silício (SiC) representa um bom exemplo de agente formador de espuma, actuando através de um processo complexo de oxidação mas tem a desvantagem de ser um aditivo caro.

O SiC decompõe-se no intervalo $950\text{--}1150^\circ\text{C}$ e pode ser oxidado para formar gases (CO ou CO_2) na matriz vítrea viscosa. As reacções que conduzem à libertação de gás e consequente formação de poros são [Wu 06]:



1.2. Plano geral do trabalho

Este trabalho teve como objectivo principal a valorização de resíduos de vidros que, por alguma razão, não sejam reciclados ou recicláveis nas indústrias vidreiras, nomeadamente na produção de espumas de vidro utilizando outros resíduos industriais como cinzas volantes, lamas derivadas do corte de

mármore, resíduos derivados da queima de lixas à base de carboneto de silício, bem como matérias-primas de baixo custo como a dolomite, através de processos simples (processamento de pós) e temperaturas relativamente baixas ($<1000^{\circ}\text{C}$).

A reciclagem de resíduos industriais resulta em três vantagens principais:

1. Utilização com matérias-primas de baixo custo;
2. Preservação dos recursos naturais;
3. Eliminação ou redução dos resíduos no meio ambiente.

Este trabalho foi dividido em três partes fundamentais:

1. A primeira parte consistiu na preparação e caracterização dos resíduos/matérias-primas utilizados na elaboração das diferentes composições das espumas de vidro. Os procedimentos utilizados e os resultados obtidos estão apresentados e discutidos no Capítulo 2 desta tese.
2. A segunda parte do trabalho consistiu na preparação das espumas de vidro usando o carboneto de silício (SiC) como agente expansivo, no seguimento de outros trabalhos de investigação publicados anteriormente por outros autores [Méar 06, Colombo 06]. Para o efeito, partiu-se de resíduos de vidro plano como material base, tendo como objectivo optimizar o processo de preparação das espumas, nomeadamente no que respeita à quantidade de SiC a adicionar. O SiC foi depois substituído por resíduos derivados da queima de lixas à base de carboneto de silício. O passo seguinte consistiu na introdução nas composições com o teor óptimo de SiC, de 1-10% em peso de um vidro de composição Anortite-Diposide (50/50) preparado no laboratório, com o objectivo de promover a formação de fases cristalinas e de melhorar a resistência mecânica à compressão do material. Finalmente, às espumas preparadas com 1% em peso de SiC foram adicionadas cinzas volantes com o objectivo de maximizar a razão cinzas/vidro nas composições de forma a obter espumas vitrocerâmicas com valores de densidade aparente próximos daqueles apresentados pelas espumas de vidro. A optimização do teor de cinzas que podem ser incorporadas sem prejuízo das propriedades finais foi também um dado importante que se

considerou na terceira parte do trabalho em que se usaram agentes expansivos à base de carbonatos na elaboração das espumas.

3. Na terceira etapa estudou-se a possibilidade da utilização de carbonatos (dolomite e calcite – lamas derivadas do corte de mármore) como substitutos do SiC no processo de formação da espuma de vidro, dando-se especial atenção ao efeito do tipo e teor de carbonato e à temperatura óptima do processo. As vantagens principais associadas à utilização dos carbonatos e das cinzas são de carácter económico (uso de matérias-primas de baixo custo e poupança energética conseguida pelo processamento a baixas temperaturas) e ambiental (utilização de resíduos que de outra forma seriam depositados em aterros).

CAPÍTULO 2

Matérias-primas e sua caracterização

Neste estudo foram utilizados resíduos de vidro plano sódico-cálcico (VP) fornecidos por uma empresa de corte de vidros situada na região de Aveiro e cinzas volantes derivadas da queima de carvão (CV) provenientes do aterro da central termoelétrica da Tapada do Outeiro, já extinta.

Em certas formulações utilizou-se ainda como agente de reforço um vidro preparado no laboratório, de composição Anortite-Diopside, que passaremos a designar de AD.

Como agentes expansivos utilizaram-se lamelas calcárias (C) derivadas do corte de mármore, uma dolomite R70 (D), um pó de carboneto de silício (S) comercial (F-500, Elektroschmelzwerk, Kempten, Alemanha), bem como resíduos derivados da queima de lixas à base de SiC (S_L). Neste capítulo faz-se uma breve descrição da preparação das matérias-primas e da sua caracterização.

2.1. Procedimento experimental

2.1.1. Recolha e preparação dos resíduos de vidro plano

Os resíduos de vidro plano foram recolhidos numa empresa de corte de vidros para aplicação em portas e janelas. O vidro apresentava-se em pedaços de vários tamanhos resultantes do corte de placas maiores. Os pedaços de vidro foram partidos e moídos de acordo com o tamanho necessário para a execução dos

diversos testes de caracterização. O vidro foi tratado, sequencialmente, em diferentes tipos de equipamentos de moagem, nomeadamente, um moinho de mandíbulas (Retsch BB1A, Alemanha), um moinho de martelos com crivo de 1 mm (Retsch SK1, Alemanha) e um moinho de anéis. Neste último caso, o tempo de moagem foi de 10 minutos com uma rotação de 1400 rpm (Retsch RS100, Alemanha) até se obter um pó com tamanho médio de partícula de cerca de 10-15 μm . De ora avante, qualquer alusão ao vidro VP ao longo desta tese se refere ao vidro moído nestas condições.

2.1.2. Amostragem das cinzas

Após apreciação visual do aterro, foi efectuada a recolha de um lote de cinzas volantes que se julgou representativo das suas características.

O material recolhido do aterro foi seco em tabuleiros numa estufa à temperatura de 60°C, durante 24 h. De seguida as cinzas volantes foram passadas através de um peneiro de 500 μm de abertura de malha, excluindo-se a fracção com tamanhos superiores (partículas, agregados, matéria orgânica, pequenos pedaços de madeira e folhas, etc.). O material retido no peneiro constitui 7 a 10% das cinzas volantes recolhidas. A fracção inferior a 500 μm foi sujeita a uma moagem em moinho rápido durante 10 minutos de modo a obter um pó com tamanho médio de partícula e cerca de 10-15 μm , permitindo obter uma quantidade suficiente de material homogéneo (CV) que foi utilizado ao longo de todo o trabalho.

2.1.3. Preparação do vidro AD

O vidro AD foi preparado com matérias-primas naturais bastante utilizadas na indústria cerâmica e do vidro, nomeadamente, a partir de quartzo, calcite, magnesite e caulino. Foram ainda utilizados outros reagentes mais puros, como foi o caso de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e CaF_2 , como fontes de P_2O_5 e flúor (F), respectivamente. A composição da mistura está apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição do vidro AD.

Matéria-prima	% (peso)
Caulino SP	30,88
Quartzo P500	19,79
CaCO ₃	31,87
MgCO ₃	14,78
NH ₄ H ₂ PO ₄	2,41
CaF ₂	0,27

A composição foi misturada num moinho de bolas, calcinada a 850°C durante 1 hora (2°C/min) e fundida a 1400°C durante 1 hora (5°C/min) num cadinho de Al₂O₃. A frita de vidro foi obtida por vazamento do fundido para uma tina de água à temperatura ambiente. A frita foi depois seca numa estufa a 110°C e moída em moinho rápido de bolas até se obter um tamanho de partícula de cerca de 10-15 µm.

2.1.4. Obtenção de SiC a partir da queima de papel de lixas

Papéis de lixa usados, com vários tamanhos de grão, foram cortados e calcinados durante 2 horas a 600°C (2°C/min). O resultado da queima, contendo partículas de SiC e cinzas residuais de papel, foi recuperado e designado por S_L. A escolha de uma temperatura de calcinação relativamente baixa foi para evitar uma oxidação extensiva do SiC.

2.1.5. Caracterização das matérias-primas: técnicas utilizadas

As matérias-primas foram submetidas a vários ensaios de caracterização química, física, cristalográfica e térmica. A descrição exaustiva das técnicas de caracterização e dos respectivos fundamentos científicos serão omitidos neste trabalho por serem técnicas comumente utilizadas na investigação de matérias-primas usadas em engenharia cerâmica e do vidro. Para uma consulta mais detalhada é indicada bibliografia própria para o efeito. Os detalhes da utilização

dos equipamentos também não são aqui descritos, sendo a consulta dessa informação remetida para os respectivos manuais.

Tabela 2.2 – Técnicas e equipamentos utilizados na caracterização das matérias-primas.

Caracterização	Técnica Utilizada	Parâmetro avaliado
Química	FRX	Composição química
	ICP-OES	
Física	Coulter	Análise granulométrica
	B.E.T	Área superficial específica
	Picnómetro de He	Densidade
	MEV	Morfologia
Cristalográfica	DRX	Composição mineralógica
Térmica	ATD	Comportamento térmico
	ATG	
	Adil	

A maior parte destes ensaios foi feita na Universidade de Aveiro. Nos casos em que tal não sucedeu será referido no texto o local de realização. A Tabela 2.2 apresenta um resumo das técnicas e equipamento utilizados nesta caracterização.

2.1.5.1. Caracterização química

A análise química quantitativa das cinzas volantes foi realizada por espectrofotometria de emissão de plasma por acoplamento induzido (sigla inglesa ICP-OES) e por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).

A espectrofotometria de emissão de plasma por acoplamento induzido é uma técnica que permite estabelecer a proporção em que os elementos principais, secundários e residuais se encontram nas amostras. A técnica de ICP-OES requer o uso de soluções, o que implica a dissolução prévia, no caso de serem amostras

sólidas. A análise de ICP-OES foi realizada num equipamento Jobin Yvon – JY 70 Plus (Instruments S.A., Longjumeau, França), e a dissolução das amostras sólidas foi obtida por digestão ácida. Assim, a análise química quantitativa dos elementos principais foi determinada FRX, a técnica mais indicada para a determinação de multielementos em amostras sólidas. Esta análise foi feita no Laboratório de Química de Materiais do Centro Tecnológico de Cerâmica e do Vidro em Coimbra (CTCV). O método de fluorescência de raios X (FRX) baseia-se na excitação dos elementos presentes numa amostra, através de um feixe policromático de raios X. As radiações emitidas pelos elementos são dispersas por cristais monocromadores, para que a radiação característica de cada elemento seja captada em detectores tipo. A concentração de cada elemento é determinada por comparação entre a intensidade da linha característica e a intensidade da mesma linha numa amostra padrão que contém o elemento em análise com concentração conhecida.

Os fundamentos científicos das técnicas e os pormenores da operação podem ser encontrados nas referências bibliográficas [Ramsey 95, Ewing 97, Thompson 83, Bennett 92, Buhrke 98, Boss 97, Dean 97].

2.1.5.2. Caracterização física

As propriedades avaliadas através da caracterização física das “matérias-primas” foram a área superficial específica, a densidade, a distribuição granulométrica e a morfologia das partículas.

2.1.5.2.1. Área superficial específica

A área superficial específica de um material define-se como sendo a área da superfície de uma partícula sólida por unidade de massa, expressa em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

O método utilizado para a sua determinação foi o B.E.T. (Burnaeur-Emmet-Teller), que consiste em fazer passar um fluxo de uma mistura de gases (azoto e hélio) sobre a amostra, a uma temperatura próxima do ponto de ebulição do azoto. As

partículas da amostra adsorvem à sua superfície uma camada monomolecular de azoto. A base matemática deste processo é a equação de B.E.T.:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads} \times \left[1 - \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} = \frac{1}{V_m \times C} - \frac{(C-1)}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 2.1}$$

em que P é a pressão a que ocorre o ensaio, P₀ a pressão de vapor de saturação, V_{ads} o volume de gás adsorvido à pressão P e V_m o volume necessário para formar a monocamada.

Pela equação anterior determina-se o volume de azoto adsorvido à superfície de cada partícula. Sabendo o valor de V_m e a área ocupada por cada molécula, pode calcular-se a área superficial específica [Jouenne 79].

Os ensaios foram realizados num equipamento Quantasorb da QuantaChrome.

2.1.5.2.2. Densidade

Os valores de densidade foram determinados com um picnómetro de hélio (Micromeritics modelo Accupyc 1330, EUA). O picnómetro é constituído por duas células de volume conhecido, ligadas entre si, uma para colocar a amostra a analisar (V_C) e a outra, designada de expansão (V_R), para onde se faz a admissão de hélio por uma válvula. No início do ensaio as duas células estão à pressão atmosférica e ao fechar a válvula, a pressão interna (P₁) da célula que contém a amostra aumenta devido à injeção do hélio. Quando a válvula é aberta diminui a pressão (P₂). O volume ocupado pela amostra (V_A) é determinado pela expressão:

$$V_A = V_C - V_R \times \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right] \quad \text{Equação 2.2}$$

Como a massa de amostra colocada na célula foi previamente pesada é, então, possível calcular a massa específica, conhecendo os volumes de calibração das células ($V_C=13,048 \text{ cm}^3$ e $V_R=5,104 \text{ cm}^3$).

2.1.5.2.3. Análise granulométrica

A avaliação da distribuição do tamanho de partícula das matérias-primas foi feita mediante o princípio da difracção laser. Este ensaio foi feito num aparelho Coulter LS 230, E.U.A., que permite medir partículas com tamanhos compreendidos entre 0,4 e 2000 μm [Coulter 94, Coulter 00, Reed 95].

2.1.5.2.4. Morfologia

A forma e o aspecto das partículas foram observados num microscópio electrónico de varrimento (MEV) (Hitachi modelo S4100, Tóquio, Japão). [Goldstein 81]. O microscópio tem um sistema de emissão de campo com um filamento de tungsténio com potencial de aceleração de 25 kV e a resolução máxima de 15 Å. Associado ao microscópio encontra-se um detector de raios-X para análise química qualitativa e semi-quantitativa de elementos, Rontec EDS System. As amostras foram tornadas electricamente condutoras através de um recobrimento de carbono.

2.1.5.3. Caracterização cristalográfica

A caracterização cristalográfica foi feita por difracção de raios-X (DRX), num difractómetro Rigaku ("Geigerflex" D/max-SérieC, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5405 \text{ Å}$, Japão), monocromatizada com filtro de níquel. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de 0,5°/min, entre 4 a 80° (2 θ). As bases teóricas desta técnica podem ser consultadas nas referências [Smith 90, Cullity 67, Marfunin 95].

2.1.5.4. Caracterização térmica

O comportamento térmico das matérias-primas foi estudado por análise térmica gravimétrica (ATG) e diferencial (ATD). No caso dos vidros foi ainda feita uma análise dilatométrica (ADil).

A ATG é um método analítico que revela as variações de massa (aumentos ou diminuições) ocorridas durante o aquecimento de uma amostra. Os aumentos podem ocorrer, por exemplo, por combinação com gases existentes na atmosfera (oxidação). As diminuições de massa podem dever-se, por exemplo, a perdas de humidade, de água estrutural ou ainda à libertação de substâncias voláteis, tais como o CO_2 resultante da decomposição de carbonatos.

A amostra a analisar, previamente pesada, é colocada numa balança termogravimétrica ou termobalança acoplada ao forno. O forno é aquecido a velocidade constante e sob atmosfera controlada, sendo registadas as variações de massa [Jouenne 79, Celso 88].

A ATD consiste no aquecimento da amostra, a uma taxa de aquecimento constante, juntamente com uma substância termicamente inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) registando as diferenças de temperaturas entre o padrão e a amostra em estudo. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas nas amostras em estudo, estas aparecem como picos em sentidos opostos, na curva termodiferencial.

No caso particular de materiais vítreos, a ATD permite determinar valores de temperatura característicos, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c), e a temperatura de amolecimento (T_f), à qual o material começa a fundir. Todas as características mencionadas acima são muito influenciadas por diversos factores, tais como equipamento de medida, a natureza e preparação das amostras, velocidade de aquecimento, a atmosfera que circunda a amostra, etc., que devem ser controlados para uma boa reprodutibilidade dos ensaios.

Os ensaios de ATD/TG foram realizados num aparelho Setaram Labsys TG-DTA/DSC, França ($T_{\text{max}}=1600^\circ\text{C}$), com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até à temperatura de 1000°C em atmosfera de azoto seco. A interpretação das curvas

de DTA é muito delicada e na maior parte dos casos difícil, como no caso particular do VP. Por isso a ATD deve ser complementada com outros tipos de análises.

Os ensaios dilatométricos foram realizados num aparelho BÄHR - Dilatometer DIL 801L (Alemanha) com velocidade de aquecimento de 10°C/min até à temperatura de 1000°C, em atmosfera de ar seco.

2.2. Resultados e discussão

2.2.1. Caracterização química

A composição química (componentes principais) das “matérias-primas” está apresentada na Tabela 2.3. Foram ainda detectados elementos minoritários nas cinzas como o Zn, Co, Pb, Ni, Cr e Cu, em valores percentuais inferiores a 0,02% (Tabela 2.4). Alguns destes últimos elementos podem ser potencialmente nocivos para o ambiente. Como indicado na Tabela 2.3, os óxidos SiO_2 e Al_2O_3 são os principais constituintes das CV, somando 70,5% em peso do total da amostra. Os resíduos de VP, como seria de esperar, consistem essencialmente em SiO_2 , Na_2O , CaO , de uma pequena quantidade de MgO e de vestígios de Fe_2O_3 .

É de salientar que as cinzas volantes apresentam uma percentagem significativa de óxido de ferro (Fe_2O_3), habitualmente responsável por conferir cor aos produtos. As pequenas quantidades dos óxidos TiO_2 e P_2O_3 podem actuar como agentes de nucleação e de cristalização.

As lamas de mármore, são essencialmente constituídas por CaCO_3 , sendo esta afirmação suportada pelos resultados das análises térmicas apresentados mais abaixo (Figura 2.8).

Tabela 2.3 – Composição química das “matérias-primas” utilizadas (% em peso).

Óxido	Vidro (VP)	Cinzas (CV)	Dolomite (D)	SiC	AD
SiO ₂	70,7	49,6	-	0,12	47,0
Al ₂ O ₃	0,7	20,9	-	-	15,5
Fe ₂ O ₃	0,2	6,6	-	<0,1	0,3
CaO	9,9	0,5	30,41	<0,1	24,3
MgO	3,6	1,8	21,86	-	9,7
Na ₂ O	13,7	0,4	-	-	<0,1
K ₂ O	0,3	2,7	-	-	0,7
TiO ₂	-	0,9	-	-	<0,1
MnO	-	0,3	-	-	-
P ₂ O ₅	-	0,5	-	-	2,0
SO ₃	0,2	-	-	-	-
CaF ₂	-	-	-	-	0,4
SiC	-	-	-	99,75	-
PR		15,8	47,7		

Tabela 2.4 – Elementos metálicos presentes nas cinzas volantes (CV) determinados por ICP.

Elem. metálicos	% (peso)
As	< 0,005*
Zn	0,0128
Pb	0,0041
Co	0,0035
Cd	<0,0003*
Ni	0,0116
Cr	0,0184
Cu	0,0064

* Quantidade presente menor que a detectável pelo equipamento.

2.2.2. Caracterização física

A Tabela 2.5 apresenta algumas das características físicas das “matérias-primas”, nomeadamente a densidade, o valor do tamanho médio das partículas e a sua área superficial específica. O reduzido tamanho médio de partícula e a elevada superfície específica indicam que todas elas são suficientemente reactivas, com potencialidades para conduzir a resultados satisfatórios quando tratadas termicamente.

Tabela 2.5 – Propriedades físicas das “matérias-primas”.

Propriedade	Unidade	CV	VP	AD	C	D	SiC
Densidade do pó	g.cm^{-3}	2,44	2,51	2,75	2,71	2,86	3,22
Tam. méd. partícula	μm	10,4	13,1	12,5	2,6	19,1	16,8
Área sup. específica	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	0,727	0,865	0,575	1,422	0,834	0,276

Na Figura 2.1 estão representadas as curvas da distribuição dos tamanhos de partícula das “matérias-primas” principais VP, AD e CV. É possível observar que as suas distribuições granulométricas são muito semelhantes, estando de acordo com os valores de tamanho médio de partícula indicados na Tabela 2.5. As distribuições granulométricas dos agentes expansivos S, C e D estão representadas na Figura 2.2. O SiC apresenta uma distribuição de tamanhos apertada centrada a cerca de $15 \mu\text{m}$, enquanto as lamas de mármore e a dolomite apresentam distribuições mais alargadas, sendo a primeira bastante mais fina (tamanho médio igual a $2,6 \mu\text{m}$).

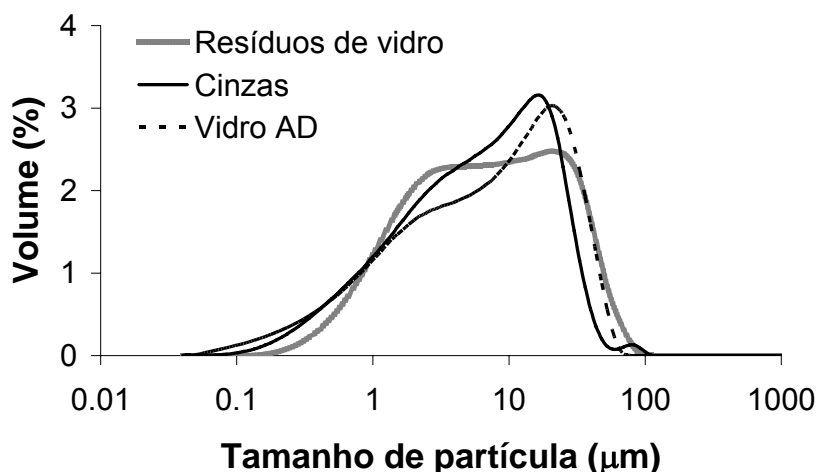


Figura 2.1 – Distribuições de tamanho das partículas das “matérias-primas” principais VP, CV e AD.

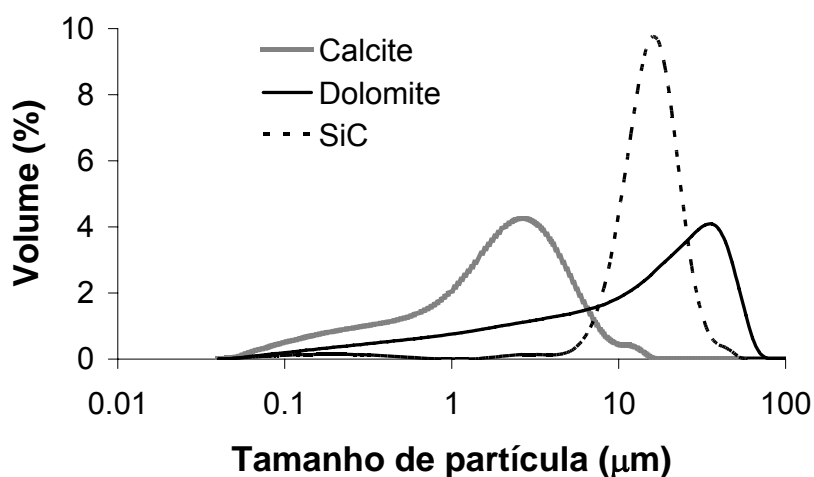


Figura 2.2 – Distribuições de tamanho das partículas dos agentes expansivos S, C e D.

Na Tabela 2.6 pode verificar-se que todas as “matérias-primas” apresentam granulometrias relativamente finas, com valores de D_{90} inferiores a 45 μm .

A granulometria das matérias-primas tem uma importância fundamental na eficiência nas reacções que ocorrem durante o tratamento térmico. De um modo geral, materiais finos e bem misturados permitem reacções mais rápidas e eficazes.

Tabela 2.6 – Pontos de interpolação relativos à distribuição de tamanhos das partículas de todos os componentes utilizados nas formulações das espumas.

% vol	% (volume) da amostra com tamanho de partícula abaixo do valor indicado (μm)				
	10	25	50	75	90
VP	1,19	2,56	7,14	19,10	34,10
CV	0,89	2,32	6,64	15,41	24,58
AD	0,78	2,25	7,79	19,53	31,67
C	0,28	0,87	2,04	3,58	5,49
D	0,77	3,52	14,9	31,40	44,60
SiC	8,91	12,22	16,14	20,68	25,81

Macroscopicamente, as cinzas volantes apresentam-se sob a forma de um pó fino de cor cinzenta, macio ao tacto e semelhante ao cimento. Na Figura 2.3 representa-se a morfologia das cinzas volantes. Estas são constituídas predominantemente por partículas esféricas com estrutura vítrea.

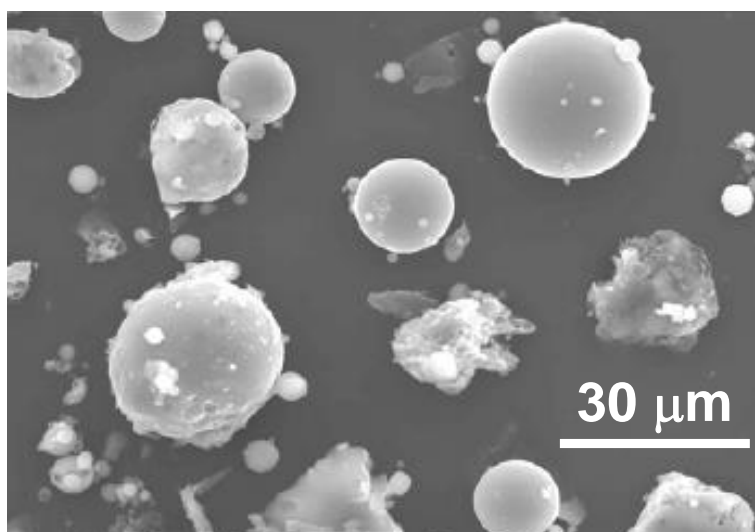


Figura 2.3 – Micrografias das cinzas volantes.

2.2.3. Caracterização cristalográfica

O difractograma dos resíduos de VP (Figura 2.4) mostra um perfil típico de fases predominantemente amorfas, apresentando picos pouco intensos de quartzo (SiO_2) e de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). As cinzas volantes apresentam uma composição mineralógica mais complexa, típica deste tipo de materiais, constituída maioritariamente por quartzo- α (SiO_2) e mulite ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) (Figura 2.5).

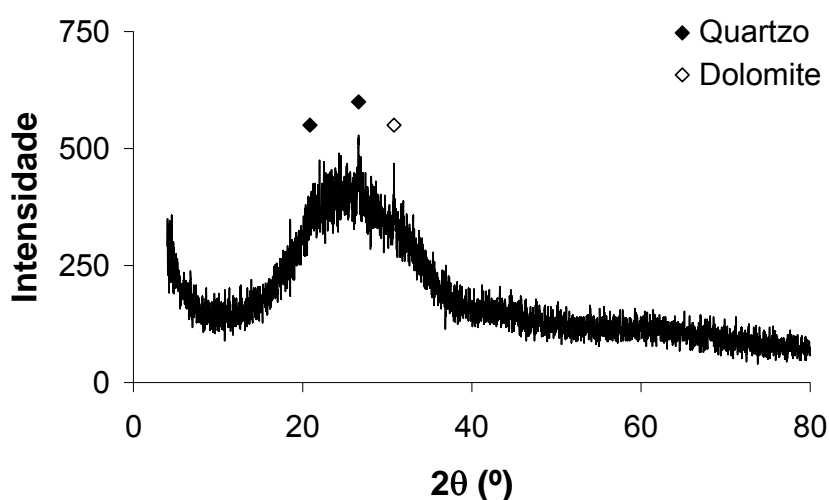


Figura 2.4 – Difractograma de raios-X dos resíduos de vidro VP.

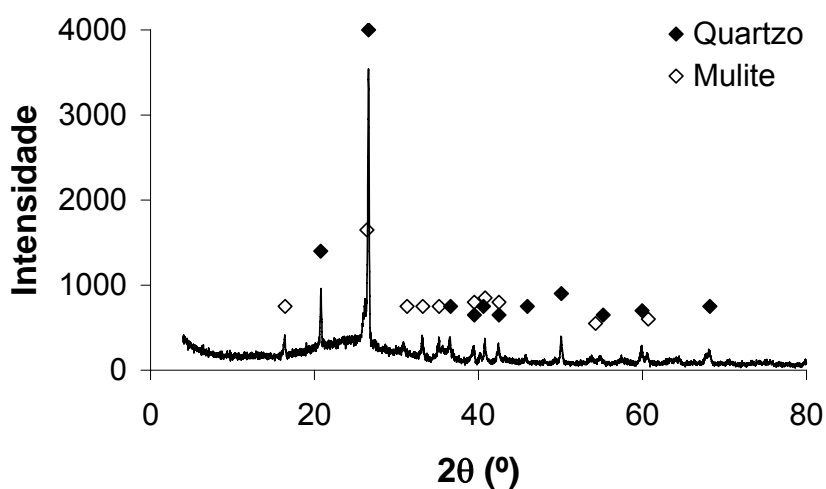


Figura 2.5 – Difractograma de raios-X das cinzas volantes.

O resultado das análises mineralógicas feitas às lammas de mármore (Figura 2.6) e à dolomite revela que a primeira é constituída por calcite, enquanto que a dolomite, para além da dolomite como fase maioritária, contém também calcite.

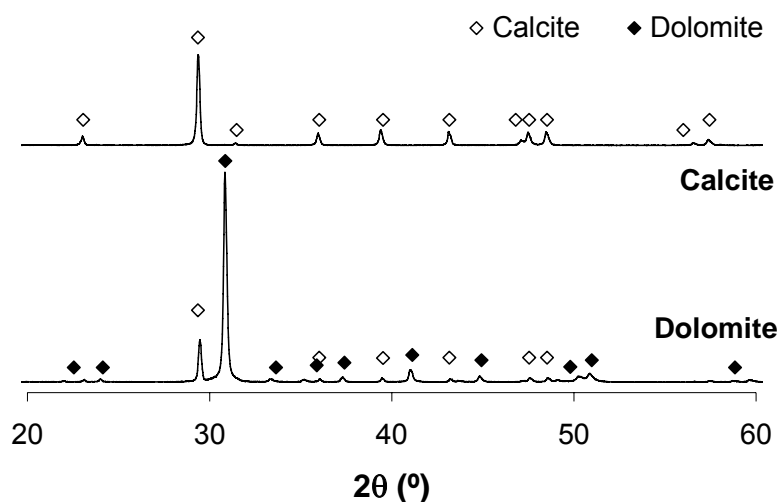


Figura 2.6 – Difractograma de raios-X das lammas de mármore e da dolomite.

2.2.4. Caracterização térmica

Alguns valores resultantes dos ensaios térmicos feitos aos vidros (Tabela 2.7) indicam que as temperaturas de transformação e de amolecimento do vidro VP são inferiores às do vidro AD. A análise dilatométrica do VP (Figura 2.7) permitiu determinar o ponto de amolecimento e o CDT (entre 10-600°C), os quais se encontram listados na Tabela 2.7, juntamente com os parâmetros térmicos do vidro AD, determinados num trabalho anterior [Tulyaganov 02].

As Figuras 2.80-2.10 mostram as curvas de ATD/ATG dos agentes expansivos S, C e D. As análises térmicas mostram que o SiC sofre inicialmente uma perda de massa, devida, provavelmente a humidade adsorvida e à queima de algum carbono residual, seguida de um aumento de massa a partir de cerca de 500°C, atribuído à oxidação do SiC e formação de SiO₂. Dada a natureza da reacção

química envolvida, verifica-se um efeito exotérmico contínuo na gama de temperaturas em que ocorre a oxidação.

Tabela 2.7 – Algumas propriedades térmicas dos vidros VP e AD.

Propriedade	VP	AD
CDT ($\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), 100-400°C	83,0	86,5
Temperatura de transformação (°C)	540	720
Ponto de amolecimento (°C)	590	760

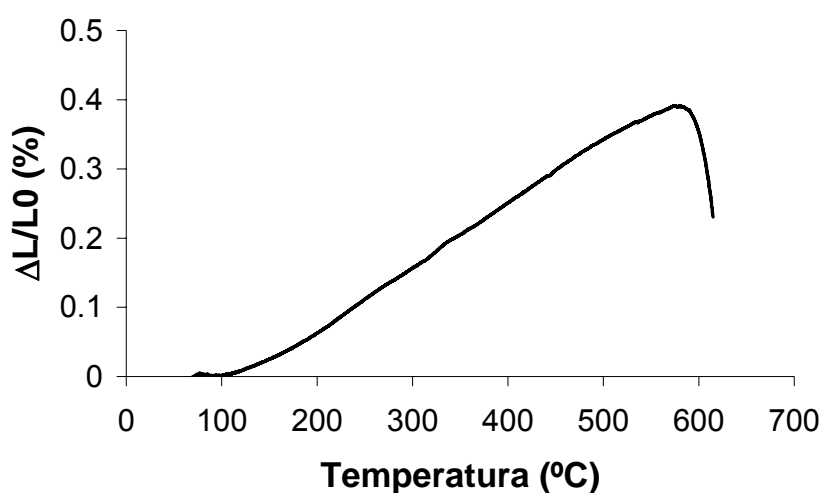


Figura 2.7 – Análise dilatométrica do vidro plano.

Na ATG das lamelas de mármore realizada no intervalo entre os 20-1000°C, detectou-se uma perda total de massa de 43,9% (Figura 2.9), típica da calcite. A temperatura de decomposição referenciada para a calcite é de 830-940°C [Blažek 74].

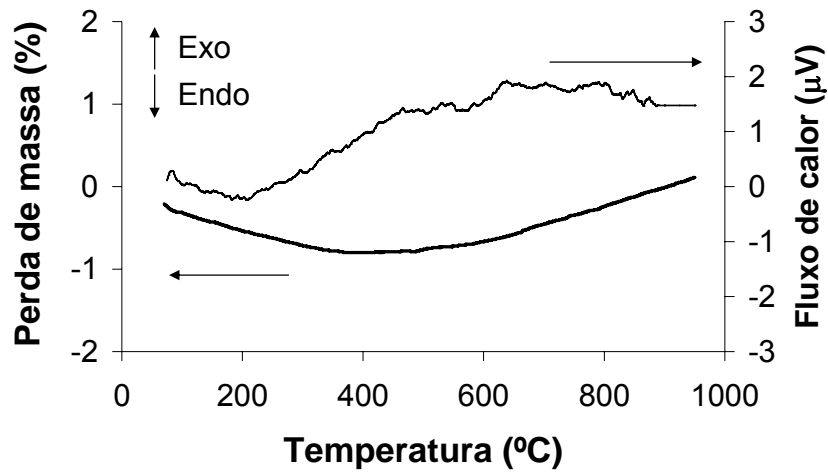


Figura 2.8 – ATD e ATG do SiC (S).

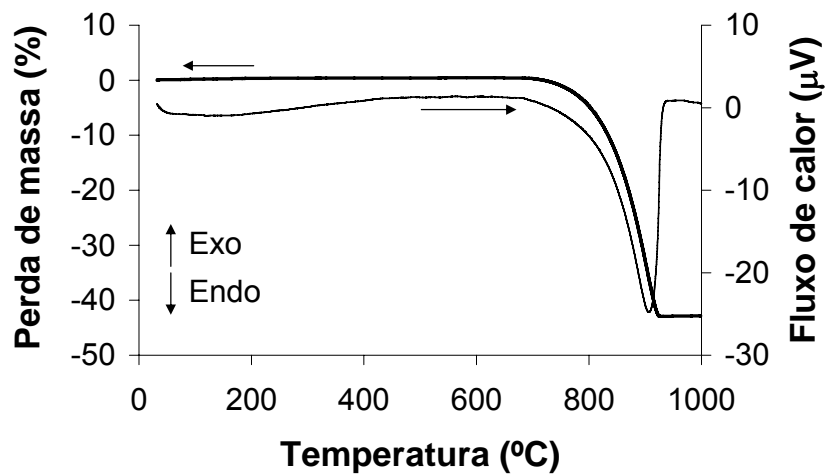


Figura 2.9 – ATD e ATG das lamelas de mármore (C).

A dolomite apresenta 2 picos endotérmicos fortes (Figura 2.10), correspondentes a dois momentos em que é observada perda de massa, típicos deste material. A perda total de massa é de cerca de 45%, estando de acordo com o valor de perda ao rubro apresentado na Tabela 2.3 (47.7%). O primeiro pico endotérmico é atribuído à decomposição do carbonato de magnésio (MgCO_3) com formação de MgO e eliminação de gás (CO_2). O segundo pico é devido à decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3) com formação de CaO e eliminação de

CO₂. A decomposição da dolomite em CO₂ está representada pelas equações 2.3 e 2.4 [Guo 05, Samtani 01].

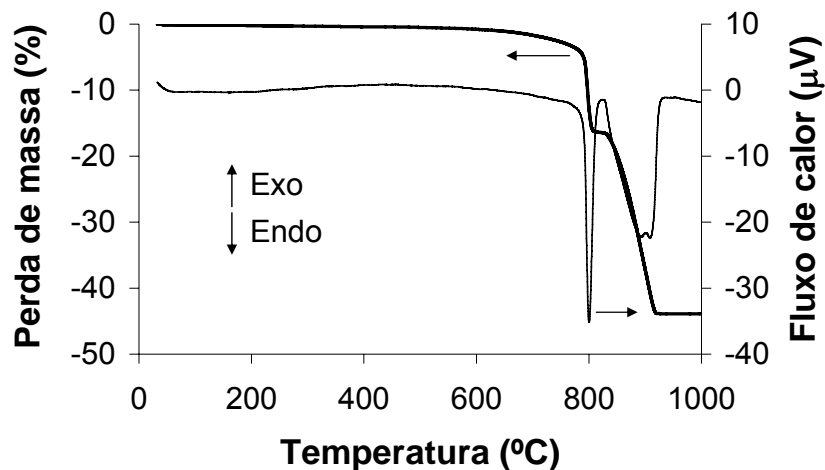


Figura 2.10 – ATD e ATG da dolomite (D).

2.3. Conclusões

A composição química do vidro VP mostra que é constituído por óxidos comuns para este tipo de vidro (SiO₂, Na₂O e CaO). As cinzas volantes da Tapada do Outeiro possuem um teor elevado de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, pertencendo à classe F, com menos aptidão para a reutilização em cimentos (CaO < 0,5%). As fases cristalinas maioritárias são o quartzo e a mulite e não apresentam fases cristalinas ricas em cálcio. A sua constituição física consistindo de microesferas e de partículas muito finas mostra a sua adequação para serem misturadas com outras “matérias-primas” e garante uma boa reactividade durante o tratamento térmico. A análise granulométrica feita às “matérias-primas” (VP, CV e AD) principais e aos agentes expansivos (S, A e D) revela que, com excepção das lamas de mármore

que se apresentam mais finas, todas apresentam um tamanho médio de partícula semelhante (entre 10-20 μm).

As análises térmicas mostram que o SiC apresenta um aumento de massa a partir de cerca de 500°C, atribuído à oxidação do SiC e formação de SiO_2 . As análises térmicas feitas aos carbonatos revelam grandes perdas de massa de cerca de 44% no caso das lamas de mármore, valor típico da calcite pura; e de cerca de 48% no caso da dolomite. À decomposição destes materiais, acompanhadas de libertação gasosa (CO_2), correspondem picos endotérmicos bem definidos.

As equações de oxidação do S (Equação 1.1) e da decomposição de C e D (Equações 2.3 e 2.4) permitem fazer uma estimativa da quantidade de gás libertado durante as reacções. De facto, considerando a reacção completa, 1g de S produz cerca de 1,1 g de CO_2 enquanto a mesma massa de C e de D produzem cerca de 0,44 g e de 0,48 g, respectivamente. De acordo com esta estimativa, pode esperar-se que o S tenha um poder expansivo superior ao dos carbonatos, o que concorda com as observações experimentais feitas ao longo deste trabalho.

CAPÍTULO 3

Preparação de espumas de vidro com SiC como agente expansivo

Este capítulo é dedicado à descrição da preparação e caracterização de espumas de vidro à base de resíduos de VP com adições de SiC (S) como agente expansivo. Descrevem-se ainda os efeitos da adição de diferentes teores de vidro AD (1-10% em peso) visando melhorar a resistência à compressão das espumas através do controlo do tamanho e distribuição de poros, e da formação de fases cristalinas.

3.1. Procedimento experimental

O comportamento térmico dos resíduos de VP e do vidro AD foi primeiro estudado em separado, usando, para o efeito, pastilhas prensadas uniaxialmente (diâmetro ≈ 10 mm e pressão de cerca de 80 MPa). Com este estudo visava-se recolher informação relevante que permitisse decidir acerca do tratamento térmico a dar às diferentes formulações e a melhor compreender o papel de cada um dos componentes nas misturas.

De seguida, prepararam-se cargas de 100 g misturando diferentes percentagens dos diferentes componentes, como se indica na Tabela 3.1. A mistura dos pós foi feita por via seca através de agitação rápida em cuba de porcelana (10 minutos)

com 10 g de bolas de Al_2O_3 para promover um bom grau de homogeneidade, sem contudo alterar granulometria inicial do pó como se comprovou através de análises granulométricas antes e depois da mistura (Figura 3.1).

Tabela 3.1 – Composições das misturas estudadas.

Comp.	VP	S	AD
VP-S _{0,25}	99,75	0,25	-
VP-S _{0,5}	99,50	0,50	-
VP-S ₁	99,00	1,00	-
VP-AD ₁ -S ₁	98,00	1,00	1,00
VP-AD ₃ -S ₁	96,00	1,00	3,00
VP-AD ₅ -S ₁	94,00	1,00	5,00
VP-AD ₁₀ -S ₁	89,00	1,00	10,00

As amostras foram conformadas por enchimento de moldes de secção quadrada formados por barras de aço inox (pinceladas com uma suspensão concentrada de alumina com cerca de 1% de CMC, para evitar que a amostra aderisse ao molde) colocadas sobre uma placa refractária e sujeitas ao seguinte tratamento térmico: rampa até aos 900°C, com um patamar de 20 min, seguida de outra rampa até aos 950°C e outro patamar de 20 min, e arrefecimento natural. A velocidade de aquecimento nas rampas foi de 5°C/min.

Após a sinterização as amostras eram facilmente retiradas dos moldes, sendo depois cortadas num equipamento de corte por disco (Struers Secotom-10, Dinamarca) de forma a obter paralelepípedos de dimensões aproximadas de 30×30×15 mm³. É de referir que o corte se processa sem dificuldade e sem aquecimento do disco, não sendo necessário utilizar o sistema de arrefecimento do equipamento. A Figura 3.2 apresenta o aspecto de uma amostra já rectificada. Duas das propriedades mais importantes das espumas de vidro são a densidade aparente e a resistência mecânica à compressão. Por esse motivo, juntamente com a análise das fases presentes e da microestrutura, são estas as propriedades a que mais relevância se deu neste trabalho.

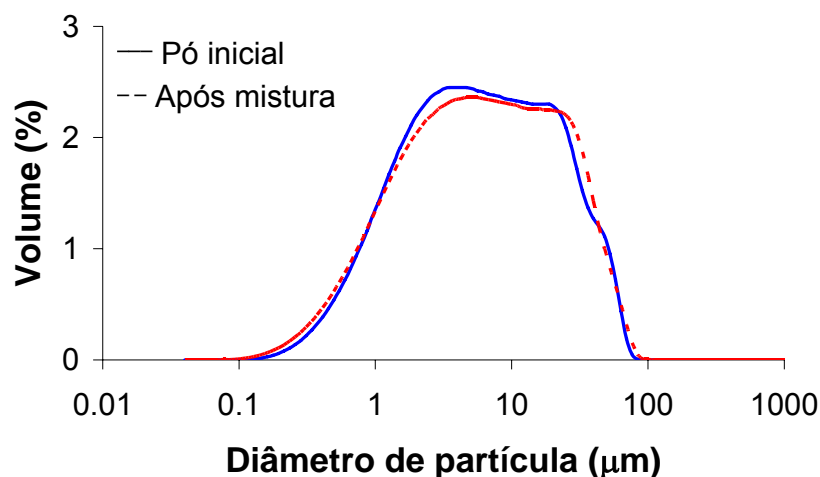


Figura 3.1 – Comparação das distribuições granulométricas antes e depois da mistura em agitador rápido.

A densidade e a resistência mecânica à compressão dependem da microestrutura (tamanho e configuração dos poros, tipo de porosidade – aberta ou fechada – e da espessura das paredes de vidro entre os poros) e das fases minerais que constituem as espumas [Spiridonov 03].

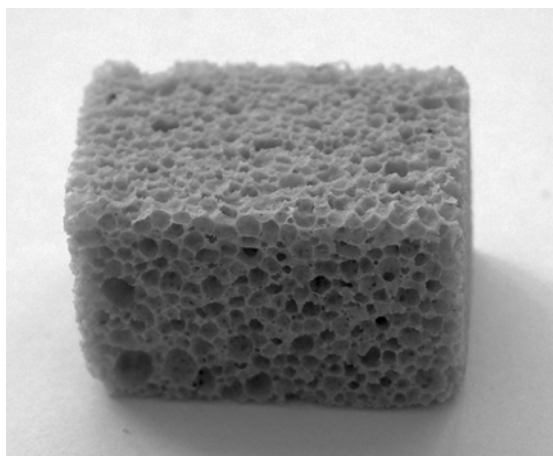


Figura 3.2 – Aspecto de uma amostra rectificada.

A densidade aparente é medida com base no volume aparente usando os paralelepípedos cortados e rectificados como descrito acima, e na massa da amostra. A resistência mecânica à compressão foi testada num aparelho de

ensaios mecânicos Shimadzu (Trapezium 2, Japão) com um deslocamento de 0,5 mm/min, usando-se pelo menos 5 amostras para cada composição.

As fotografias das amostras cortadas e rectificadas foram obtidas com uma máquina digital Cannon EOS 300D, lente Cannon Zoom EF-S 18-55 mm e as fotografias da microestrutura das amostras foram obtidas com lupa Nikon SMZ-2T (com lente Nikon 2×) e máquina fotográfica digital acoplada Nikon Coolpix 4500 (com lente Nikon Coolpix MDC).

Com base nas experiências anteriores, verificou-se que o teor 1% de SiC era o que dava os melhores resultados do ponto de vista da fracção de poros e do grau de homogeneidade, pelo que este teor de SiC foi adoptado para todos os estudos seguintes.

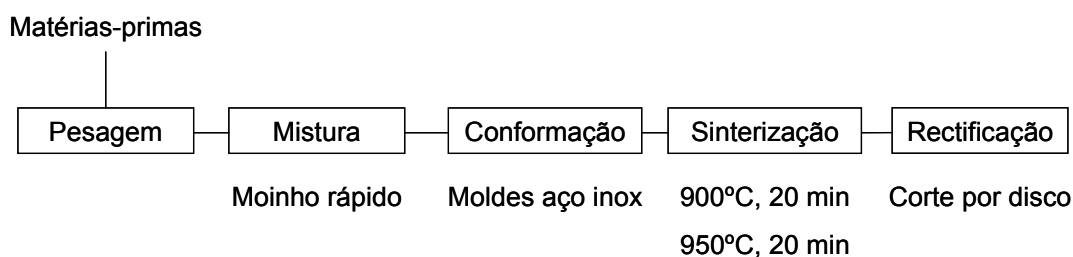


Figura 3.3 – Esquema do procedimento experimental.

Os resultados da resistência à compressão das primeiras 3 amostras da Tabela 3.1 levaram a admitir que se poderiam conseguir melhorias através da adição do vidro AD, o qual se esperava que aumentasse a viscosidade dos fundidos, interferisse no tamanho de poros, e promovesse a cristalização parcial das espumas. Com base nestes pressupostos, prepararam-se as restantes composições listadas na Tabela 3.1.

Considerando que os resíduos de lixas à base de SiC também constituem um problema ambiental e de gestão, considerou-se oportuno tentar substituir o SiC comercial por resíduos derivados da queima de lixas. Para o efeito, prepararam-se amostras com 1% de S_L derivadas de lixas com diferentes granulometrias. A relação entre o tamanho médio do grão e as referências das lixas utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 – Relação entre as referências das lixas e o tamanho médio de grão das composições com 1% de S_L.

Composições	Referências	Tamanho médio de grão (μm)
VP-S _L -400	P 400	≈ 24
VP-S _L -600	P 600	≈ 16
VP-S _L -800	P 800	≈ 12
VP-S _L -1200	P 1200	≈ 6

A preparação das amostras e o tratamento térmico foram semelhantes aos usados para a preparação das amostras VP+S e VP+AD+S, descritos no início deste Capítulo.

Por último, testaram-se formulações com vários teores de cinzas volantes para estudar a sua influência no processo de formação das espumas. Através de medidas de densidade aparente pode concluir-se que o teor máximo de cinzas a incorporar não deveria ir além de cerca de 20% em peso. A Tabela 3.3 apresenta a composição das formulações estudadas.

Tabela 3.3 – Formulações com incorporação de cinzas volantes.

Formulação	VP	S	CV
VP ₉₉ -CV ₀ -S ₁	99	1	0
VP ₉₄ -CV ₅ -S ₁	94	1	5
VP ₈₉ -CV ₁₀ -S ₁	89	1	10
VP ₇₉ -CV ₂₀ -S ₁	79	1	20
VP ₆₉ -CV ₃₀ -S ₁	69	1	30
VP ₄₉ -CV ₅₀ -S ₁	49	1	50

O procedimento para a preparação destas amostras e o ciclo térmico utilizados foram semelhantes aos descritos para as espumas sem a adição de cinzas volantes.

A porosidade (P) das amostras foi obtida através da densidade aparente (d_a) medida a partir da massa da amostra e do seu volume, e da densidade real (d) do material depois de reduzido a um pó fino de forma a garantir a ausência de porosidade fechada no interior das partículas, medida em picnómetro de hélio (equação 3.1) [Mear 06]:

$$\% P' = \left(1 - \frac{d_a}{d}\right) \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

3.2. Resultados e discussão

Depois do tratamento térmico a 950°C, os compactos preparados só com VP apresentavam um aspecto vidrado com uma superfície lisa e arredondada, e uma densidade aparente de 1,32 g.cm⁻³. Considerando o valor da densidade real do pó de VP, foi possível estimar uma porosidade de cerca de 48%. Estes resultados sugerem que o ar existente entre as partículas do compacto foi essencialmente retido devido à viscosidade relativamente elevada do fundido a esta temperatura, estimada em 10^{3,5}-10³ Pa.s, para temperaturas entre 900-1000°C, através dos diagramas da Figura 3.4 [Kukolev 71].

Com efeito, as superfícies de fractura mostram poros de grandes dimensões (0,5-0,7 mm) e bem distribuídos em volume, atribuídos ao aumento de volume do ar com o aumento da temperatura e à coalescência de poros menores. Por outro lado, os compactos de vidro AD apresentavam-se como vitrocerâmicos relativamente densos (cerca de 5% de porosidade) com uma densidade aparente de 2,79 g.cm⁻³, superior à densidade do vidro de origem (Tabela 2.3), indiciando desvitrificação.

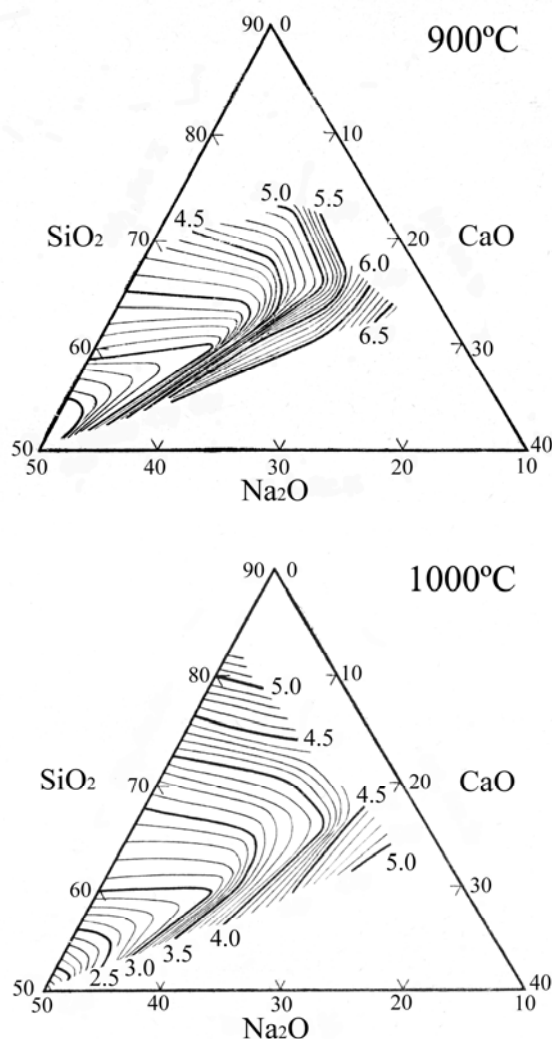


Figura 3.4 – Curvas de iso-viscosidade (em mPa.s) para o vidro $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ a 900°C e a 1000°C [Kukolev 71].

No mesmo intervalo de temperaturas, a viscosidade do vidro AD foi estimada em cerca de 10^7 - $10^{5.5}$ Pa.s [Tulyaganov 94]. Com base nestes resultados, era expectável que a adição de vidro AD ao vidro VP reduzisse a expansão das bolhas de gás geradas no intervalo 900 - 950°C , resultando num aumento da densificação do sistema a temperaturas superiores à T_g (720°C , Tabela 2.3).

A Figura 3.5 mostra o aspecto de todas as espumas investigadas depois de cortadas e rectificadas.

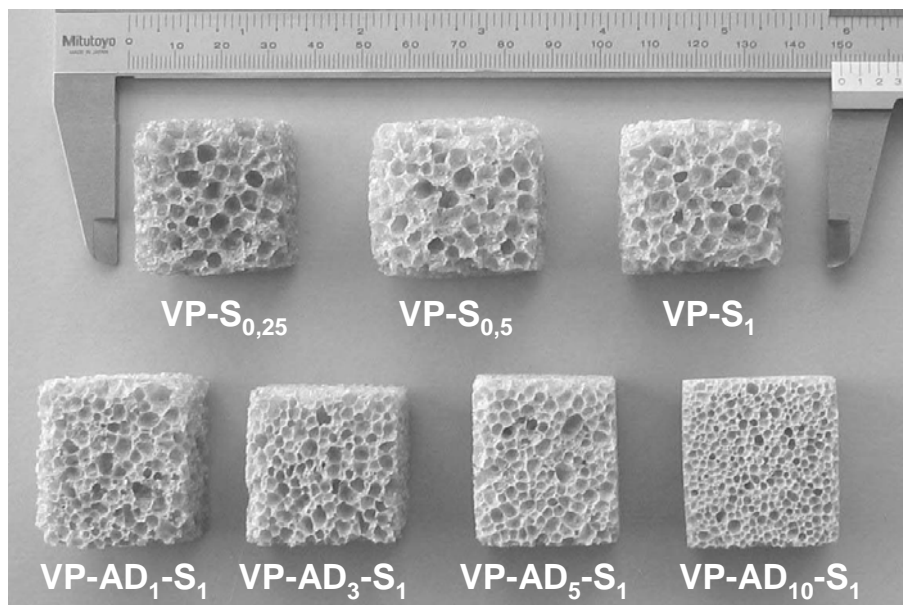


Figura 3.5 – Aspecto geral das espumas produzidas.

Pode verificar-se que os teores de SiC e vidro AD nas formulações têm uma grande influência no tamanho, forma e distribuição dos poros. As espumas VP-S_{0,25} e VP-S_{0,5} (i.e., 0,25% e 0,5% SiC, respectivamente) apresentam uma microestrutura mais heterogénea, com poros mais irregulares e com maior dispersão de tamanhos (2,5-4,0 mm). O aumento do teor de SiC para 1% (espuma VP-S_{1,0}) resulta numa estrutura com poros de menores dimensões e menor dispersão de tamanhos, melhorando a homogeneidade da estrutura porosa.

Considerando que o teor de 1% de SiC foi o que permitiu obter espumas com uma fracção de porosidade mais elevada e homogeneamente distribuída, esta foi a quantidade de SiC fixada para as composições com incorporação de vidro AD (Tabela 2.1).

O aspecto geral da espuma VP-AD₁-S₁ é semelhante ao aspecto apresentado pela espuma VP-S_{1,0}, sugerindo que uma adição de 1% de vidro AD tem um efeito pouco significativo na microestrutura destas espumas. Com o aumento do teor de AD para 3% (espuma VP-AD₃-S₁), verificou-se uma diminuição da dispersão de tamanhos dos poros. As espumas VP-AD₅-S₁ e VP-AD₁₀-S₁, com 5% e 10% de AD, respectivamente, mostram poros com secções de formas aproximadamente pentagonais e hexagonais rodeados de septos bem sinterizados. Nestas espumas

com adição de AD, os poros são mais pequenos que nas outras espumas, $\approx 2,0$ - $2,5$ mm e $1,0$ - $1,5$ mm, para as espumas VP-AD₅-S₁ e VP-AD₁₀-S₁, respectivamente.

Estes resultados sugerem que o vidro VP, com as seguintes temperaturas características: $T_g = 540^\circ\text{C}$; $T_f = 590^\circ\text{C}$; $T_c = 770^\circ\text{C}$ (quase imperceptível), é adequado para a produção de espumas. Por outro lado, o vidro AD pode beneficiar a sinterização para temperaturas compreendidas entre a temperatura de transformação ($T_g = 720^\circ\text{C}$) e a temperatura de cristalização ($T_{c1} = 860^\circ\text{C}$ e $T_{c2} = 900^\circ\text{C}$ [Tulyaganov 02]).

A Figura 3.6 mostra as curvas obtidas nos testes de resistência à compressão para as amostras com 1% SiC. Em todos os casos se observa um regime inicial (até 0,5-1,0 mm de deslocamento) quase linear associado à deformação elástica, seguido de um patamar, resultante de eventos sucessivos do colapso gradual e da estrutura.

Após um certo deslocamento (cerca de 4 mm), verifica-se uma descida abrupta da resistência à compressão devida ao colapso dos vários suportes (septos) ao longo da estrutura porosa, seguida de um patamar mais baixo ao longo do qual ocorre o esmagamento do material fragmentado.

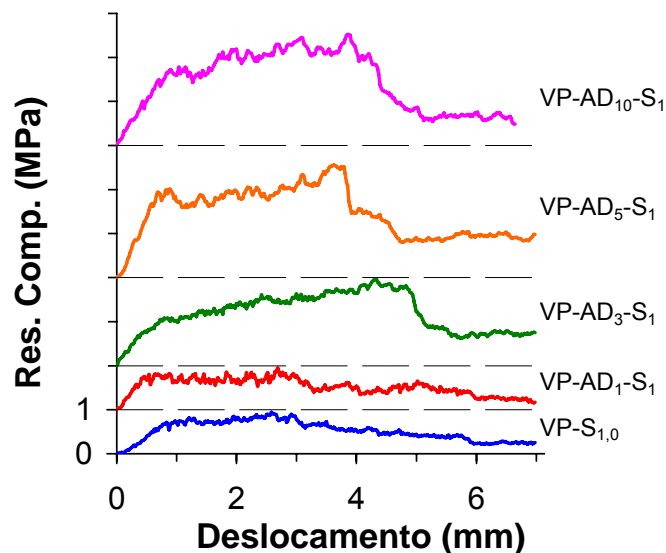


Figura 3.6 – Efeito da composição na resistência mecânica à compressão.

No caso das espumas com vidro AD, o ponto da queda abrupta dos valores de resistência à compressão é deslocado para valores mais elevados de deslocamento.

A comparação das curvas da Figura 3.6 mostra que o aumento do teor de vidro AD contribui para o aumento da resistência mecânica à compressão das espumas. Esta conclusão é confirmada pelos valores máximos de resistência à compressão, pelos valores médios do primeiro patamar e pela capacidade para tolerar deslocamento superiores antes do colapso total da estrutura. Estes resultados estão de acordo com o aspecto geral apresentado pelas espumas (Figura 3.6), onde a incorporação de AD em teores mais elevados (espumas com 3-10% de AD) conduz ao aparecimento de poros de menores dimensões e a um aumento da homogeneidade da estrutura.

A Tabela 3.4 mostra as propriedades das espumas, nomeadamente os valores máximos obtidos de resistência à compressão, de percentagem de porosidade e de densidade real e aparente. A análise destes resultados e a sua relação com as estruturas obtidas, apresentadas nas Figuras 3.6 e 3.7 permite concluir que as espumas com valores de densidade aparente mais elevados possuem células de menores dimensões, enquanto que os valores mais elevados de porosidade correspondem a espumas com células de maiores dimensões.

Tabela 3.4 – Propriedades das espumas sinterizadas.

Propriedade	% de AD nas composições				
	0	1	3	5	10
Densidade real (g.cm^{-3})	2,522	2,524	2,529	2,533	2,545
Densidade aparente (g.cm^{-3})	0,202	0,193	0,239	0,252	0,309
Porosidade (%)	91,99	92,35	90,55	90,05	87,90
Resistência à compressão (MPa)	0,790	0,532	2,066	2,601	2,132
CDT 100-500°C (10^{-6} K^{-1})	6,83		8,21	8,03	7,92
Temperatura de amolecimento (°C)	556		559	571	551

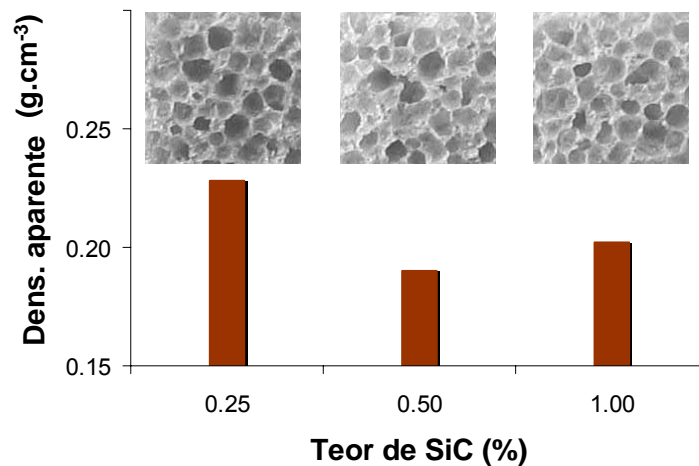


Figura 3.7 – Variação da densidade com o teor de SiC e relação com o aspecto da microestrutura (porosidade).

Os resultados da densidade aparente das espumas estão de acordo com os resultados obtidos para a resistência mecânica à compressão (Figura 3.9), com exceção para a composição com 10% de vidro AD que apresenta uma resistência mecânica inferior à da espuma com 5%, apesar de ter uma densidade aparente superior. A maior densidade aparente das amostras com 10% de vidro AD pode ser devida a uma grau superior de densificação da estrutura ou ao reflexo da densidade real mais elevada do vidro AD, sugerindo que existe uma adição ótima de AD que maximiza a resistência à compressão como mostra a Figura 3.9.

A densificação começa logo que o vidro atinge a temperatura de transformação, na qual os átomos passam a ter mobilidade para se difundirem [Assis 01, Scherer 76]. No caso do vidro AD, a densificação ocorre no intervalo 750-800°C, enquanto a cristalização tem lugar a temperaturas acima de 800°C [Tulyaganov 02, Assis 01]. A observação da microestrutura das paredes que delimitam os poros (Figura 3.10) em termos de espessura e de porosidade interna pode também ajudar a compreender estes resultados.

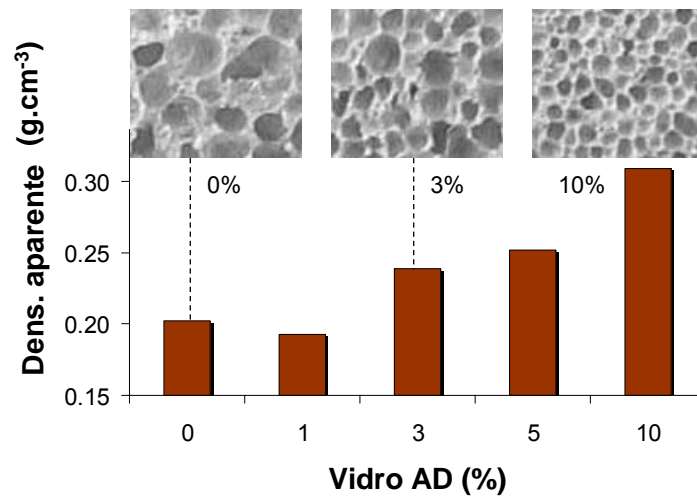


Figura 3.8 – Variação da densidade com o teor de vidro AD e relação com o aspecto da microestrutura (porosidade).

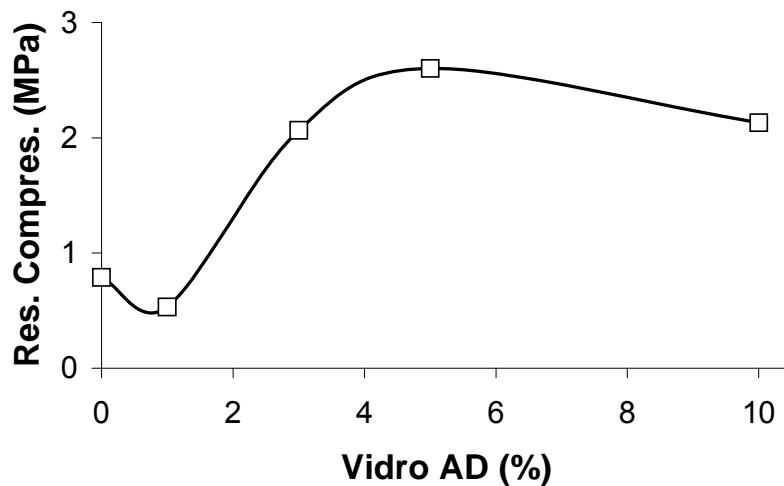


Figura 3.9 – Variação da resistência mecânica à compressão com o teor de AD.

Com efeito, a porosidade interna das paredes que delimitam os poros diminui com o aumento do teor de AD. Deste modo, para além da predominância de poros de maiores dimensões observada nas microestruturas das amostras sem AD (Figura 3.5), a porosidade interna dos suportes que separam os poros grandes também desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas das espumas (Figura 3.8, Tabela 3.4).

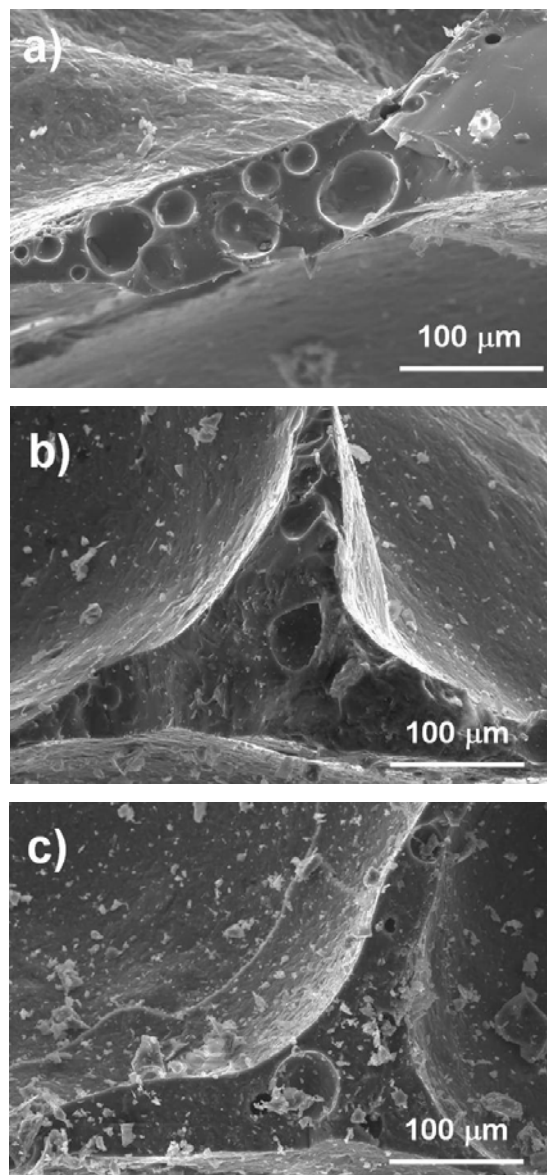


Figura 3.10 – Microestrutura dos septos das espumas de composição VP-S₁ (a), VP-AD₅-S₁ (b) e VP-AD₁₀-S₁ (c).

Estas observações estão de acordo com os resultados experimentais obtidos em compactos puros de VP e AD na ausência de SiC, os quais mostram que a sinterização do vidro AD resultava num material mais denso que no caso de VP. O facto da resistência mecânica da amostra com 10% de vidro AD ser inferior ao obtido para a amostra com 5% de AD, apesar desta apresentar menor valor da densidade aparente, pode estar relacionado com a menor espessura aparente das paredes que delimitam os poros daquela amostra (Figura 3.10 b) e c)).

Os coeficientes de dilatação térmica (CDT) e as temperaturas de amolecimento foram calculados através das curvas dilatométricas mostradas na Figura 3.11. De um modo geral, as espumas com teores mais elevados de AD apresentam valores de CDT também mais elevados em comparação com a espuma 3, que não possui AD na sua composição.

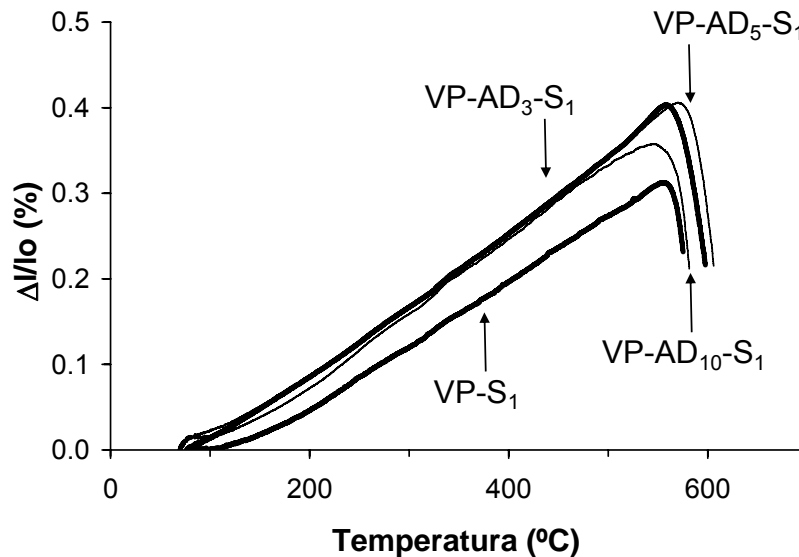


Figura 3.11 – Curvas dilatométricas da espuma VP-S₁ e das espumas congêneres com 3, 5 e 10% de AD.

A espuma de composição VP-AD₅-S₁ (5% de AD) apresenta o valor mais elevado de T_f (571°C).

As propriedades físicas, mecânicas e térmicas das amostras estudadas indicam que o vidro AD é adequado para reforçar as espumas de vidro plano para aplicações estruturais e de isolamento. Para o mesmo teor de SiC adicionado, os valores de resistência mecânica à compressão das espumas contendo teores de AD de 3 % e 5% são 2,5 a 3 vezes superiores aos das espumas que não possuem AD na sua composição.

Embora a melhoria da resistência à compressão seja consistente com o ligeiro aumento da densidade aparente (0,202 g.cm⁻³, 0,239 g.cm⁻³ e 0,252 g.cm⁻³ verificado para as composições VP-S₁, VP-AD₅-S₁ e VP-AD₁₀-S₁, respectivamente), a adição de AD é essencial, como já foi discutido acima. De

facto, valores de compressão mecânica da mesma magnitude têm sido relatados noutros trabalhos para espumas de vidro mas com valores de densidade aparente significativamente superiores ($0,50\text{-}0,65\text{ g.cm}^{-3}$) [Brusatin 01].

Consequentemente, pode concluir-se que a melhoria da resistência à compressão das espumas contendo teores superiores a 1% de AD reside na estrutura homogénea de poros com secção de forma aproximadamente pentagonal e hexagonal rodeados por suportes com menor porosidade interna. A cristalização de wolastonite e diopside (Figura 3.12) nas estruturas de suporte, deverá ter também um impacto positivo no comportamento mecânico das espumas. As fases, identificadas por DRX correspondem aos seguintes padrões ICDD: quartzo, 82-1556; wollastonite, 29-0372 para as composições VP-S_{0,25}, VP-S_{0,5} e VP-S₁, e 27-088 para as composições VP-AD₅-S₁ e VP-AD₁₀-S₁; e diopside, 41-1370.

Pode verificar-se que o quartzo e a wolastonite são as únicas fases cristalinas presentes nas espumas VP-S_{0,25}, VP-S_{0,5} e VP-S₁ (0,25, 0,50% e 1% de SiC). O aumento do teor de SiC origina um aumento da intensidade dos picos de quartzo e uma diminuição da intensidade dos picos de wolastonite devido à oxidação do SiC para sílica. A incorporação de AD realça aparentemente a formação de wolastonite, promove a cristalização de piroxena (diopside) e enfraquece consideravelmente a intensidade relativa dos picos de quartzo. Embora a anortite e a diopside sejam intrinsecamente cristalizadas a partir de composições puras do vidro AD entre 850 e 920°C [Tulyaganov 02], neste trabalho a anortite não foi detectada no difractograma das composições que contêm AD, provavelmente devido ao seu teor relativamente mais baixo.

A presença de SiC (ICDD 29-1131), que possui o seu pico mais intenso a $35,73^\circ 2\theta$, não pode ser confirmada na análise de fases porque a wolastonite (ICDD 29-0372) apresenta duas linhas de difracção fortes a $35,57$ e $35,74^\circ 2\theta$, e a diopside (ICDD 41-1370) tem um pico forte a $35,71^\circ 2\theta$. Além disso, o teor de SiC nas composições é relativamente baixo (máximo 1%), sendo provável que seja completamente oxidado durante o tratamento térmico libertando CO₂ (que promove a formação da espuma) e formando SiO₂. Os resultados experimentais demonstram que mesmo baixos teores de SiC (0,25%, composição VP-S_{0,25}) são suficientes para promover a formação de espuma.

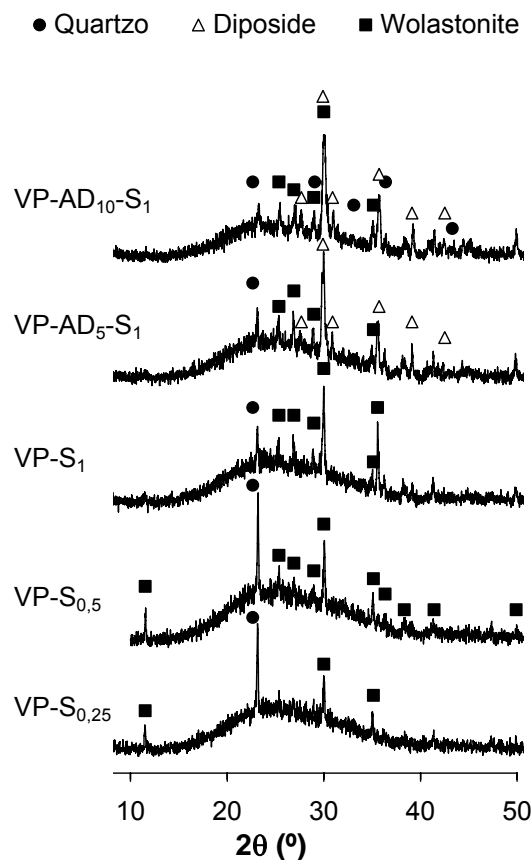


Figura 3.12 – Espectro de DRX das espumas sinterizadas a 850°C.

É geralmente aceite que a sinterização por escoamento viscoso é o mecanismo de sinterização dominante para o vidro sódico-cálcico no intervalo de temperaturas 600-800°C [Assis 01, Scherer 76].

A Figura 3.13 mostra a variação da densidade aparente com a granulometria das lixas utilizadas na obtenção do agente expansivo S_L , cujo tamanho médio está representado no eixo secundário.

Os valores da densidade aparente destas espumas diminuem com a diminuição do tamanho médio de partícula do agente expansivo comprovando a maior reactividade das partículas mais finas de S_L que expõem uma área específica mais elevada. A distribuição do agente expansivo em partículas mais finas também garante uma distribuição mais homogénea no volume da amostra,

promovendo a formação de poros de menores dimensões mas mais bem distribuídos.

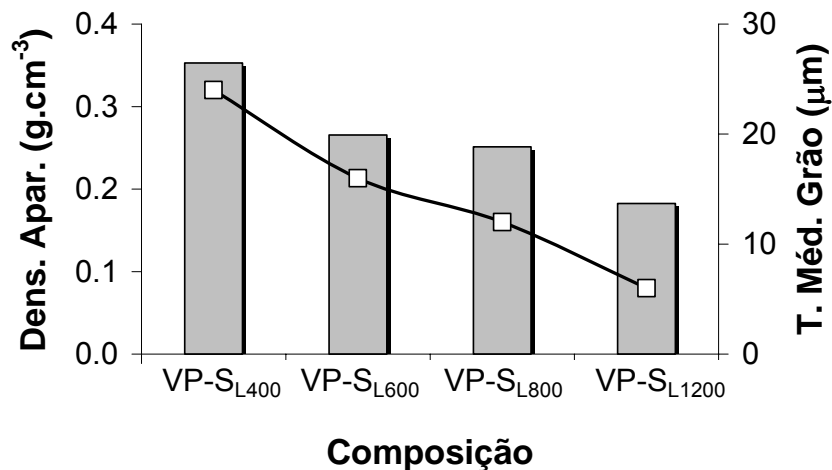


Figura 3.13 – Variação da densidade aparente com a granulometria de S_L .

A introdução de cinzas volantes em composições com 1% de SiC permitiu obter espumas com os valores de densidade aparente apresentados na Figura 3.14.

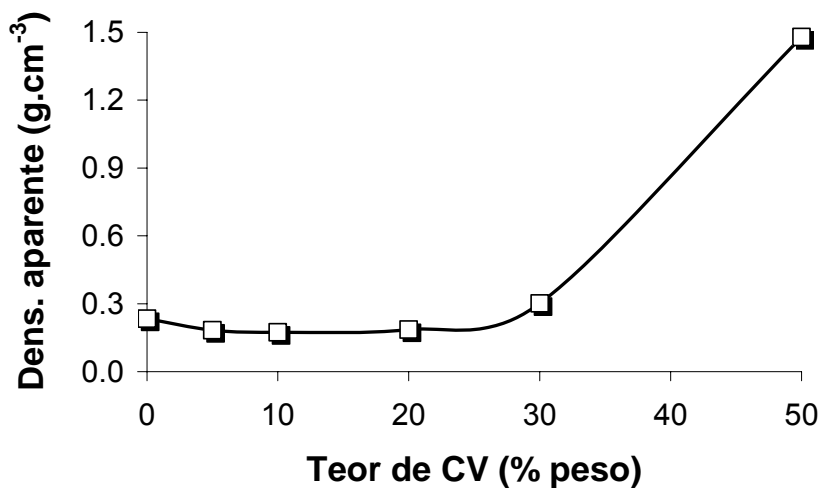


Figura 3.14 – Variação da densidade com o teor de cinzas volantes.

A observação da Figura 3.14 permite concluir que para teores superiores a 30% o valor da densidade aparente aumenta significativamente (de 0,30 para $1,48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

para teores de cinzas volantes de 30% e 50%, respectivamente). A densidade aparente das amostras contendo 5-20% de CV é aproximadamente constante e igual a $0,2 \text{ g.cm}^{-3}$, isto é, ligeiramente inferior à da amostra sem CV. Esta pequena diferença poderá estar relacionada com a presença de algum carbono residual que ao ser queimado durante o tratamento térmico contribui para a formação de CO_2 e, assim para o aumento da fracção de porosidade que atinge nestas amostras cerca de 92%. Com base nestes resultados, seleccionou-se o teor de 20 % de CV como sendo o teor óptimo deste resíduo, considerando que um dos objectivos propostos era o de maximizar a incorporação de CV sem afectar significativamente a estrutura das espumas. O acerto desta escolha foi mais tarde confirmado no Capítulo 4, Figura 4.1.

3.3. Conclusões

Os resultados apresentados permitem concluir acerca da viabilidade de valorização de resíduos de VP usando SiC como agente expansivo, mesmo que adicionado em teores tão reduzidos como 0,25% em peso. Contudo, a optimização do processo e das propriedades das espumas requer a adição de cerca de 1 % em peso de SiC. As espumas produzidas à base de VP + SiC têm valores de densidade aparente próximos de $0,20 \text{ g.cm}^{-3}$ mas apresentam valores de resistência mecânica à compressão relativamente baixos ($\approx 0,8 \text{ MPa}$).

A incorporação de vidro AD em teores superiores a 1% contribui para a melhoria da sinterabilidade, para o aumento da resistência mecânica à compressão das espumas ($2,066\text{-}2,132 \text{ MPa}$), para a formação de uma microestrutura mais homogénea, formada por poros de menores dimensões, e mais bem suportada por paredes com menor porosidade interna. Note-se que as espumas cerâmicas comerciais apresentam valores de porosidade superiores a 90% [Spiridonov 03], densidade aparente no intervalo $0,1\text{-}0,3 \text{ g.cm}^{-3}$, e resistência à compressão de $0,4\text{-}6,0 \text{ MPa}$ (Tabela 1.1).

A utilização do SiC resultante da queima das lixas revelou ser uma boa alternativa ao SiC comercial. As espumas produzidas com S_L apresentam valores de densidade aparente inferiores a $0,25 \text{ g.cm}^{-3}$ para as lixas de granulometria mais

baixa (S_{L800} e S_{L1200}) e inferiores a 0.35 g.cm^{-3} para as outras lixas. Estes resultados sugerem que o seu poder expansivo é algo inferior ao do SiC comercial. Esta diferença poderá dever-se a dois tipos de causas: (i) ao facto de a calcinação a 600°C ter resultado numa oxidação parcial, como se depreende da ATG do SiC comercial (Figura 2.8); (ii) ao carácter menos puro do S_L quando comparado com o S.

As espumas produzidas com incorporação de cinzas volantes e a adição de 1% em peso de SiC apresentaram valores de densidade aparente próximos de $0,20 \text{ g.cm}^{-3}$ e porosidade superior a 90% para teores máximos de cinzas até cerca de 20% em peso (valores semelhantes aos obtidos para as espumas sem CV). Estes resultados sugerem que 20% corresponde à incorporação máxima de CV.

Pode assim afirmar-se que, de um modo geral, as espumas produzidas neste trabalho apresentam valores semelhantes de densidade aparente, mas valores de resistência à compressão superiores quando comparadas com as produzidas em trabalhos publicados recentemente [Wu 06], embora no presente caso se tenham usado temperaturas inferiores.

CAPÍTULO 4

Preparação de espumas de vidro com carbonatos como agentes expansivos

Neste capítulo descreve-se a preparação e caracterização de espumas de vidro à base de VP e de CV, mas utilizando lamas de mármore (CaCO_3) e dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] como agentes expansivos.

4.1. Procedimento experimental

Em ensaios preliminares visando a adequação da proporção entre os dois resíduos, prepararam-se 5 composições contendo apenas VP e CV para avaliar o teor máximo de incorporação de CV. O teor de CV variou entre 10 e 50 % (em peso), com intervalos de 10%, denominando-se as composições por $\text{VP}_{100-\chi}\text{CV}_\chi$ (sendo χ a percentagem de CV). As amostras foram sinterizadas a 800 e a 900 °C durante 20 minutos e caracterizadas fisicamente, (densidade aparente, retracção e observação visual). A incorporação 20% de CV foi seleccionada para a preparação das composições com carbonatos. As formulações com carbonatos tiveram por base a mistura de 80% VP + 20% CV, a qual foi previamente preparada em quantidade suficiente para facilitar conformar todas as amostras relativas ao estudo dos efeitos da adição dos agentes expansivos à base de

carbonatos. Para cada uma das composições testadas (Tabela 4.1), fizeram-se cargas de 100 g adicionando à mistura inicial (80% VP + 20% CV) percentagens diferentes de C e de D, utilizando o mesmo procedimento descrito no Capítulo 3.1.

As amostras foram conformadas seguindo o procedimento descrito no Capítulo 3.1 e sujeitas a vários tratamentos térmicos para seleccionar o ciclo mais adequado para a preparação das espumas utilizando os carbonatos como agentes expansivos. A velocidade de aquecimento foi de 5°C/min desde a temperatura ambiente até às diversas temperaturas de tratamento térmico testadas (750-950°C com intervalos de 50°C), com um patamar de 30 min, seguido de arrefecimento natural. Este intervalo de temperaturas foi seleccionado por estar além do ponto de amolecimento de VP (590 °C), levando a uma diminuição da viscosidade, efeito essencial para se produzir a espuma [Bernardo 06], e por corresponder ao intervalo de decomposição dos agentes expansivos C e D (Figuras 2.9 e 2.10). As amostras sinterizadas foram cortadas e rectificadas. O corte destas amostras também se processou sem dificuldade e sem aquecimento do disco, não sendo necessário utilizar o sistema de arrefecimento do equipamento, tal como tinha acontecido com as espumas preparadas com SiC.

Tabela 4.1 – Composições das misturas estudadas.

Comp.	80VP-20CV	C	D
VP-CV-C ₁	99	1	-
VP-CV-C ₂	98	2	-
VP-CV-C ₃	97	3	-
VP-CV-C ₄	96	4	-
VP-CV-C ₅	95	5	-
VP-CV-D ₁	99	-	1
VP-CV-D ₂	98	-	2
VP-CV-D ₃	97	-	3
VP-CV-D ₄	96	-	4
VP-CV-D ₅	95	-	5

A absorção de água foi avaliada através da pesagem das amostras antes e depois de imersas em água em ebulição durante 2 horas, seguido de arrefecimento até a temperatura ambiente durante 3 horas [ISO 95].

4.2. Resultados e discussão

O tratamento térmico a 800 °C feito nas amostras com teor de CV entre 10 e 40% (VP₉₀CV₁₀, VP₈₀CV₂₀, VP₇₀CV₃₀ e VP₆₀CV₄₀) resultou em corpos cerâmicos relativamente bem sinterizados (retracção linear 12,65-14,25 %) de cor castanho-escura e apresentando um aspecto vítreo com superfície suave. A composição VP₅₀CV₅₀ manteve uma cor castanho-amarelado semelhante ao aspecto das pastilhas antes do tratamento térmico e apresentou uma retração linear de 8,35%. O tratamento térmico a 900 °C originou uma diminuição significativa (40-45%) nos valores da densidade aparente das amostras contendo 10 e 20% de CV devida à tendência para formar corpos porosos (Figura 4.1) Este fenómeno é menos visível em VP₇₀CV₃₀ e não é observado em VP₅₀CV₅₀. Tendo em consideração o potencial para produzir corpos porosos e a maximização da incorporação de CV nas composições, decidiu-se introduzir 20% de CV nas formulações que contêm carbonatos. As amostras contendo 1% de S e vários teores de CV (Capítulo 3) também mostraram que a incorporação óptima destes resíduos corresponde a 20% (Figura 3.14).

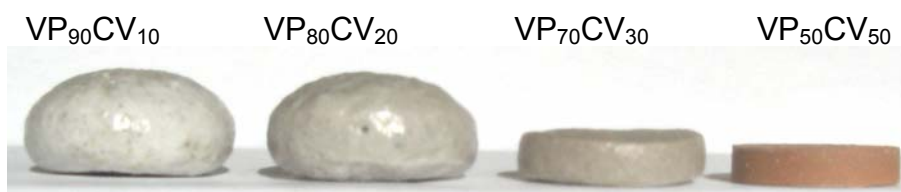


Figura 4.1 – Aspecto das amostras VP_{100-χ}CV_χ sinterizadas a 900 °C.

A variação dos valores de densidade aparente e da resistência à compressão com a temperatura para as composições preparadas com C e D está representada nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente. Analisando as curvas das

Figuras, é possível verificar que, em ambos os casos, as espumas com baixo teor de carbonatos (1 e 2%) e tratadas a 850°C apresentam os valores de densidade aparente mais baixos. Praticamente todas as curvas apresentam o mesmo perfil: a densidade aparente decresce inicialmente com o aumento da temperatura até atingir valores mínimos a cerca de 850-900°C, tendendo depois a subir com aumentos posteriores da temperatura. A comparação das curvas correspondentes a diferentes teores de carbonatos sugere que as composições com 5% (VP-CV-C₅ e VP-CV-D₅) são menos sensíveis às variações de temperatura e as espumas resultantes tendem a apresentar valores de densidade aparente superiores. Pelo contrário, as composições com 1 e 2% de carbonatos apresentam variações mais bruscas da densidade aparente com a temperatura e originam espumas com os valores mais baixos de densidade.

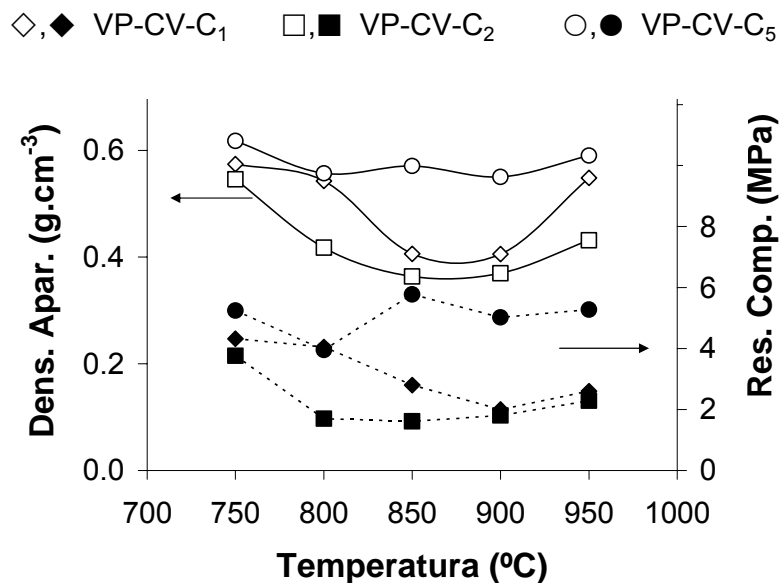


Figura 4.2 – Variação da densidade aparente (símbolos vazios) e da resistência à compressão (símbolos a cheio) com a temperatura para as espumas preparadas com lamelas calcárias.

Em ambos os casos se verifica um paralelismo entre as curvas de densidade aparente e de resistência à compressão. Este paralelismo comprova a estreita relação já esperada entre as duas propriedades, embora outros factores possam também jogar um papel de alguma relevância na resistência à compressão, tais como o escape de gases devido ao abaixamento da viscosidade com o aumento

da temperatura (baixos teores de carbonatos), e/ou uma tendência mais acentuada para a formação de fases cristalinas (teores de carbonatos mais elevados), como será detalhado mais à frente. Estes factores, por sua vez determinam o tipo de microestrutura porosa formada, a qual também se deverá reflectir na resistência à compressão. Assim, as espumas com 5% de carbonatos (VP-CV-C₅ e VP-CV-D₅) são as que apresentam valores mais elevados para a resistência mecânica. Tal como no caso da densidade aparente, também a diferença mais significativa na resistência mecânica foi registada para as espumas preparadas com C.

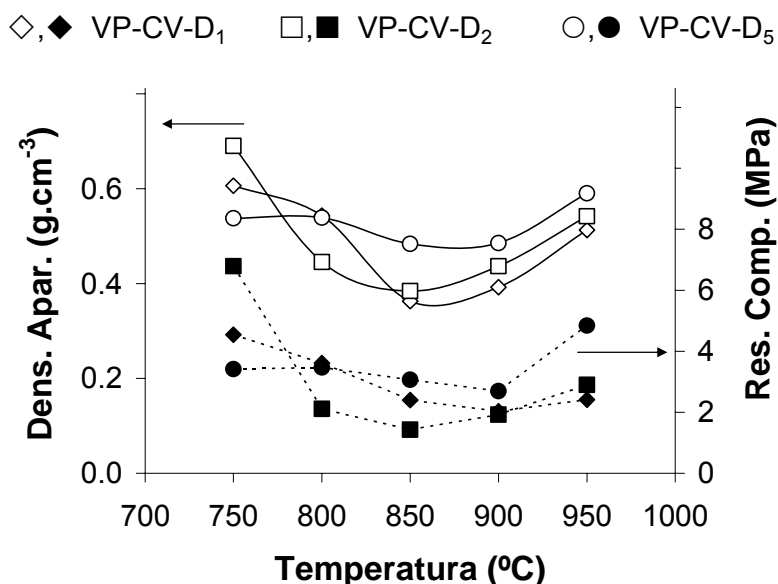


Figura 4.3 – Variação da densidade aparente (símbolos vazios) e da resistência à compressão (símbolos a cheio) com a temperatura para as espumas preparadas com dolomite.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram a influência do tipo de agente expansivo na densidade aparente das espumas com 1% e 5% de carbonatos, respectivamente, sinterizadas a diferentes temperaturas. Tal como foi verificado nas Figuras 4.2 e 4.3, as espumas com o teor de carbonatos mais baixo (Figura 4.4) são mais sensíveis às variações de temperatura mas não demonstram grande dependência do tipo de agente expansivo. De facto, as curvas correspondentes às espumas

com lamas calcárias (VP-CV-C₁) e com dolomite (VP-CV-D₁) apresentam perfis muito semelhantes e com valores de densidade aparente bastante próximos.

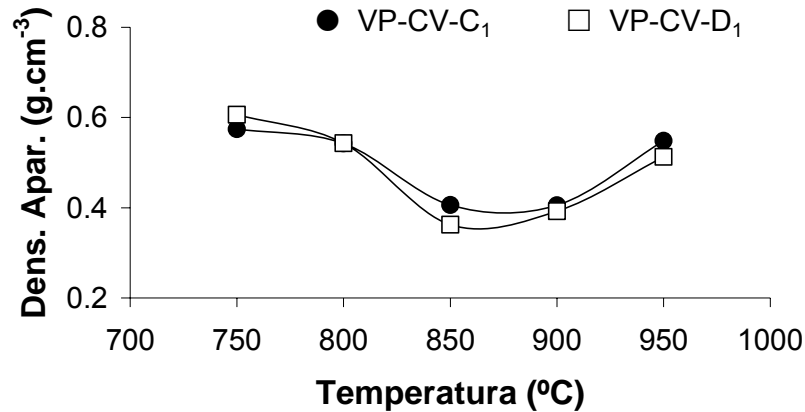


Figura 4.4 – Variação da densidade aparente em função da temperatura e do tipo de agente expansivo (para teores de 1%).

A Figura 4.5 mostra a dependência da densidade aparente em relação à temperatura para o teor de carbonatos mais elevado (5%). As curvas são quase horizontais, sendo a densidade aparente ligeiramente mais baixa no caso da dolomite (VP-CV-D₅).

De acordo com as observações das Figuras anteriores é possível concluir que o tratamento térmico a 850°C é o que conduz as espumas com valores de densidade aparente mais baixos. Por esta razão, seleccionou-se a temperatura de 850°C para prosseguir os estudos.

A Figura 4.6 apresenta a influência da composição (tipo e teor de agente expansivo) nos valores da densidade aparente e da resistência à compressão para as espumas sinterizadas a 850°C. Facilmente se conclui que os melhores resultados foram obtidos com teores baixos (1 e 2%) dos dois tipos de agentes expansivos, e que se podem produzir espumas de vidro com apenas 1% de carbonatos.

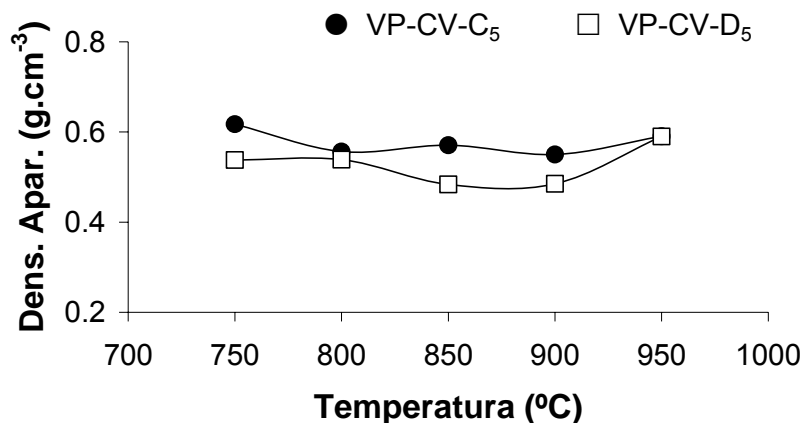


Figura 4.5 – Variação da densidade aparente em função da temperatura e do tipo de agente expansivo (para teores de 5%).

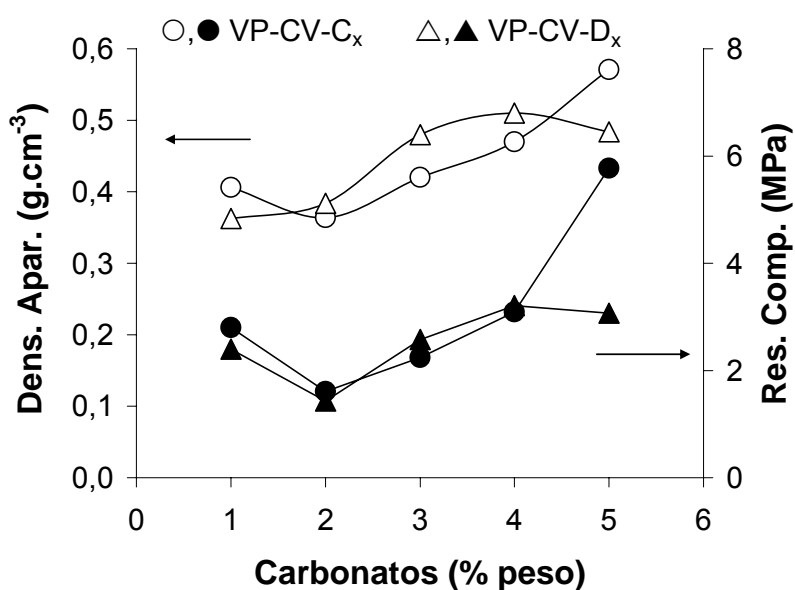


Figura 4.6 – Variação da densidade aparente (símbolos vazios) e da resistência à compressão (símbolos cheios) com o teor de carbonatos para as espumas sinterizadas a 850°C.

A Figura 4.7 compara as evoluções da resistência à compressão e da microestrutura das formulações com diferentes teores de lamas calcárias, tratadas a 850°C. Tal como previsto acima, pode concluir-se, a partir da observação desta Figura, por uma interdependência clara entre o tipo de microestrutura porosa

formada, nomeadamente o tamanho de poros, e a resistência à compressão. É visível que a maior porosidade da composição VP-CV-C₂ resulta numa menor resistência à mecânica enquanto a espuma VP-CV-C₅, mais densa, apresenta valores superiores para esta propriedade. As microestruturas apresentadas da Figura 4.7 estão também de acordo com os resultados da densidade aparente (Figura 4.2).

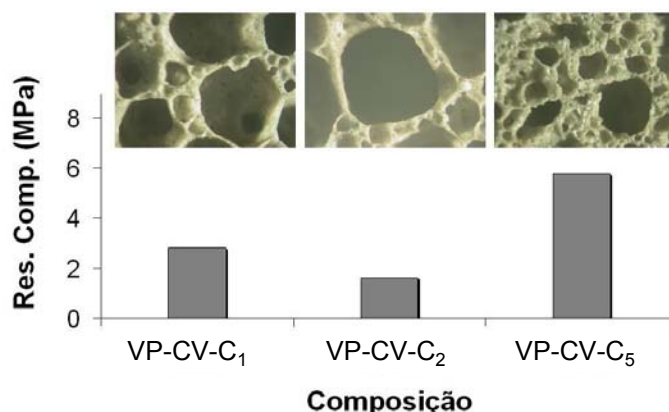


Figura 4.7 – Relação entre a resistência à compressão e a microstrutura para as espumas com lamas calcárias sinterizadas a 850°C.

A absorção de água é um outro parâmetro normalmente usado para avaliados estruturas porosas. Tratando-se de poros abertos e de dimensão reduzida, capazes de ficarem saturados com água líquida, esta propriedade tem normalmente uma correlação clara com a densidade aparente. No caso das espumas à base de vidro produzidas neste trabalho, possuindo poros de grandes dimensões com fraca capacidade de absorção, e podendo alguns deles serem fechados, não se espera uma relação tão estreita entre estas duas propriedades. Em qualquer dos casos, o tipo de agente expansivo e a sua concentração determinam o tipo de estrutura e, deverão assim também determinar, de algum modo, os resultados da absorção de água.

A Figura 4.8 mostra que à temperatura de sinterização óptima os valores de absorção de água de espumas com 1% de carbonatos são na ordem dos 120% para as amostras sinterizadas a 850°C. Estes resultados são significativamente mais elevados do que os referidos por outros autores [Spiridonov 03] para espumas formuladas com carbonatos como agentes expansivos. Contudo, estes

valores estão aquém dos que se poderiam esperar se todo o volume de poros da amostra ficasse saturado. Com efeito, uma estimativa feita com base na densidade real da matriz, nos valores de densidade aparente e da fracção de poros, derivada dos primeiros dois valores, apontaria para absorções de água da ordem dos 200%. Este exercício demonstra o que acima já foi subentendido, isto é, que uma fracção da porosidade total das amostras não fica saturada com água. As razões para isso são também óbvias: (i) os poros fechados não são acessíveis à água; (ii) os poros de grandes dimensões não têm capacidade de sucção suficiente de modo a assegurar que todo o seu volume seja preenchido com água.

A Figura 4.8 mostra contudo um paralelismo entre o andamento das curvas de absorção de água e da percentagem de porosidade.

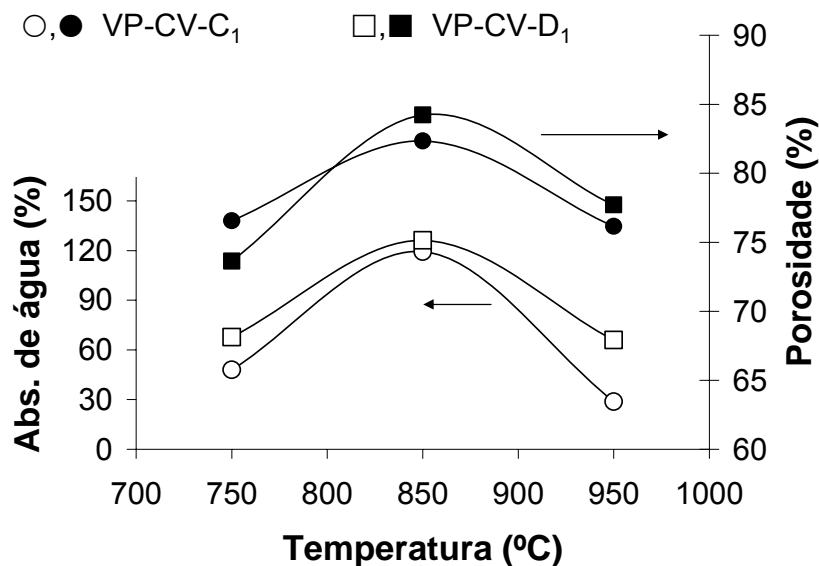


Figura 4.8 – Variação dos valores de absorção de água (símbolos vazios) e da porosidade (símbolos a cheio) para as composições com 1% de carbonatos com a temperatura.

A formação de fases cristalinas e a extensão da cristalização, assim como a sua dependência da composição inicial e da temperatura de sinterização são factores importantes na determinação da evolução estrutural e das propriedades das

espumas, nomeadamente a densidade aparente e a resistência à compressão. Os difractogramas das espumas com 1% de carbonatos, VP-CV-C₁ e VP-CV-D₁, produzidas a várias temperaturas mostram que as fases cristalinas detectadas e a sua evolução com a temperatura de sinterização são praticamente as mesmas nos dois casos (Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente).

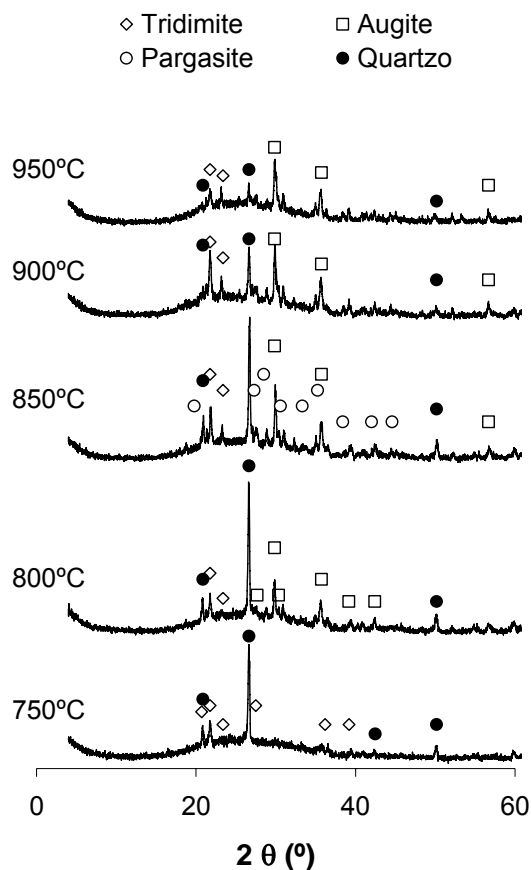


Figura 4.9 – Difractogramas das espumas preparadas com lamelas calcárias tratadas a várias temperaturas.

Os ficheiros ICDD correspondentes são os seguintes: quartzo, 46-1045; tridimite, 42-1401; augite, 41-1483 e pargasite, 41-1430. A pargasite pertence ao grupo das anfíbulas e tem a fórmula $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$; a augite é uma piroxena de fórmula $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$. À temperatura mais baixa (750°C) ambas as Figuras mostram a presença de quartzo e de tridimite embora os picos das amostras com dolomite sejam ligeiramente mais intensos. De resto, estas duas fases são detectadas para todas as temperaturas nas duas composições. Aos

800°C cristaliza uma nova fase, a augite, sendo também mais intensa a sua presença na composição VP-CV-D₁, o que não é surpreendente, uma vez que a sua formação requer a presença de MgO.

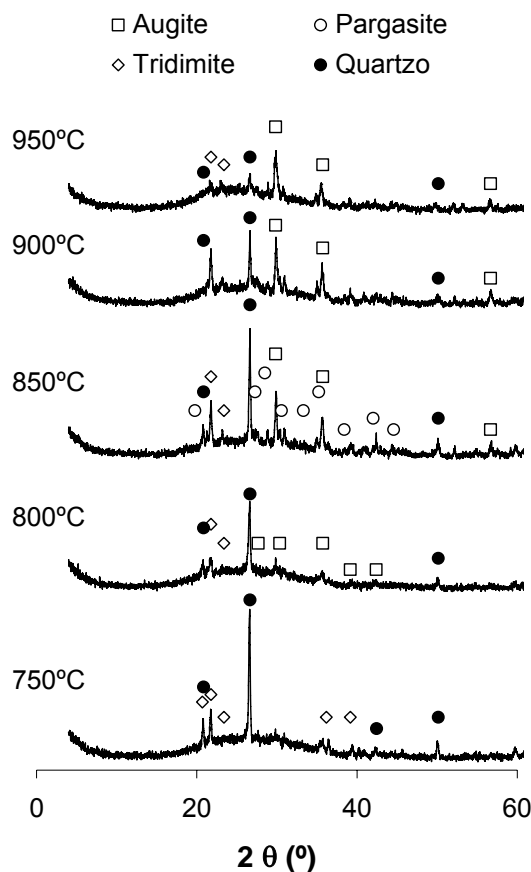


Figura 4.10 – Difractograma das espumas preparadas com dolomite tratadas a várias temperaturas.

A pargasite começa a ser detectada aos 850°C. A partir desta temperatura são sempre detectadas as quatro fases: quartzo, tridimite, augite e pargasite. À medida que a temperatura sobe, os picos de quartzo vão diminuindo de intensidade, provavelmente devido à sua dissolução na fase vítrea ou à sua transformação em tridimite, uma vez que os picos desta última fase se tornam ligeiramente mais intensos para as temperaturas mais altas.

A 950°C a intensidade dos picos do quartzo decresceu de forma apreciável, enquanto a temperaturas mais elevadas a augite e a pargasite permanecem com picos bem definidos, apesar do pico mais intenso da pargasite não ser fácil de

identificar por possuir o seu pico mais intenso a $28,48^\circ 2\theta$, e a augite e a tridimite também apresentarem picos fortes nessa vizinhança ($29,85^\circ 2\theta$ e $27,49^\circ 2\theta$, respectivamente).

Os difractogramas da Figura 4.11 apresentam as fases cristalinas e a respectiva intensidade para as amostras com 1 e 5% de agentes expansivos sinterizadas a 850°C . Os picos relativos ao quartzo e à tridimite aparecem mais intensos nas composições com 1% de carbonato enquanto que as intensidades dos picos da augite e da pargasite aumentam quando se aumenta o teor de C ou D.

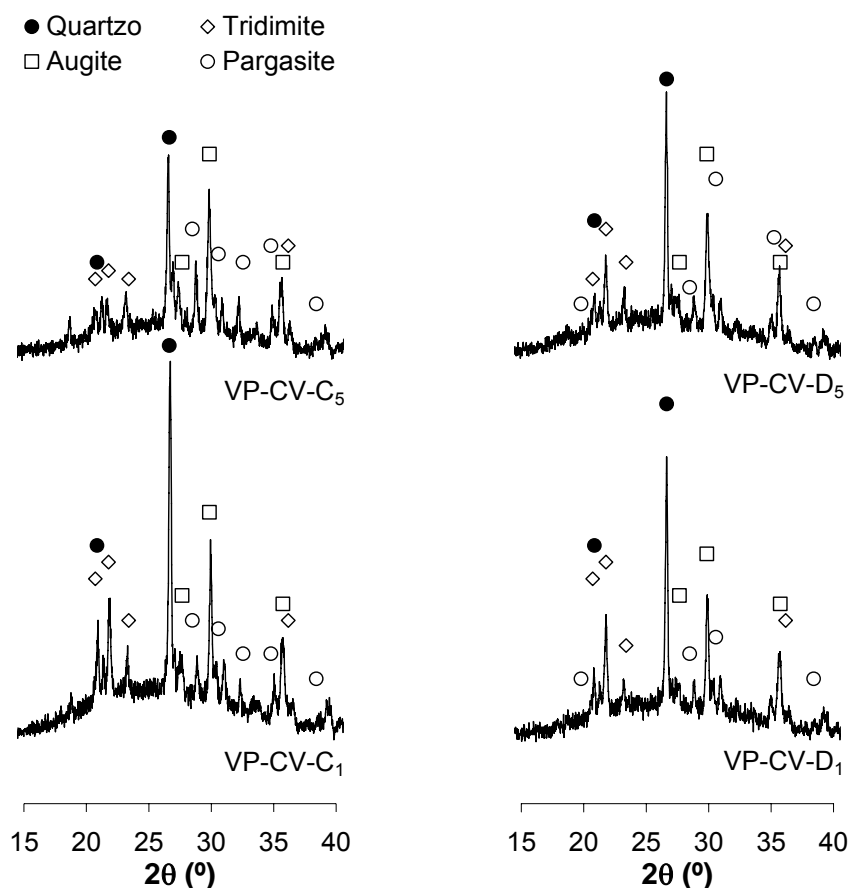


Figura 4.11 – Difractograma das espumas preparadas com 1 e 5 % de carbonatos sinterizadas a 850°C .

Com efeito, verifica-se que a razão entre as intensidades dos picos das fases de sílica (quartzo e tridimite) e as outras fases (pargasite e augite) decresce com o

aumento do teor de carbonatos. A formação mais extensiva de fases cristalinas com o aumento do teor de carbonatos deverá reflectir-se num aumento da viscosidade dos sistemas, dificultando a sua expansão.

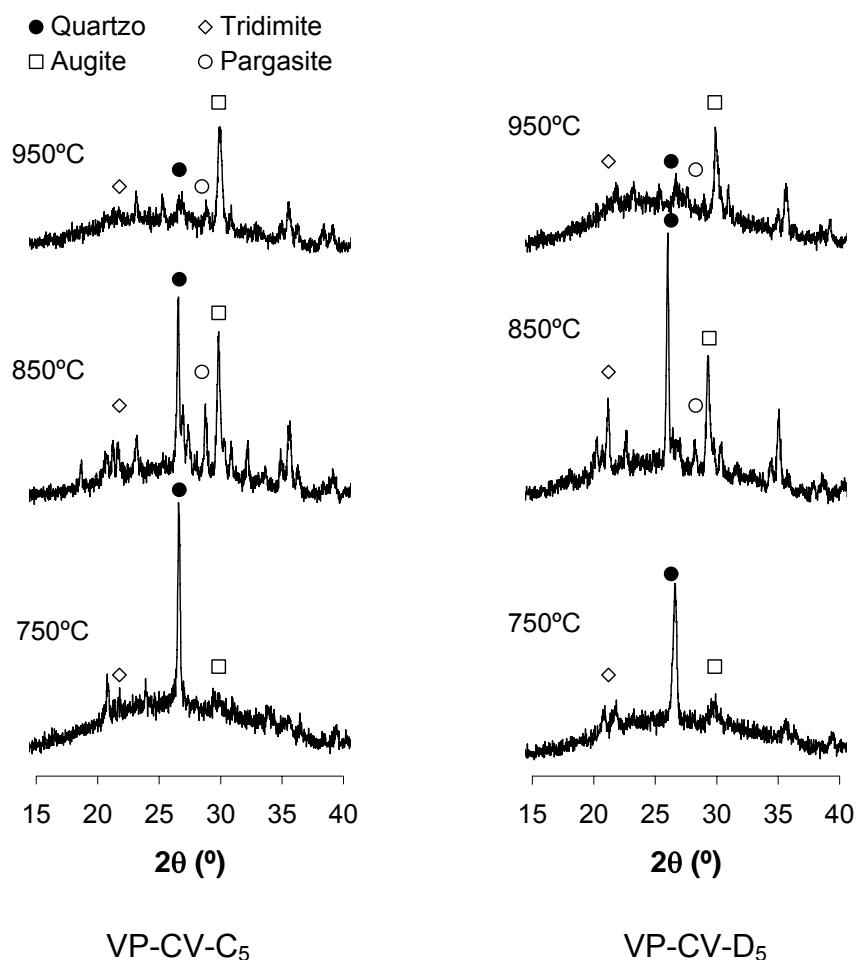


Figura 4.12 – Difractograma das espumas preparadas com com 5 % de carbonatos sinterizadas a várias temperaturas.

Os difractogramas da Figura 4.12 mostram a evolução da intensidade dos picos das diferentes fases cristalinas com a temperatura de sinterização para as amostras com 5% de agentes expansivos. Verifica-se que as fases de sílica predominam às temperaturas mais baixas, especialmente no caso das espumas preparadas com lamas calcárias. A dolomite parece favorecer o aparecimento de outras fases a temperaturas mais baixas quando comparada com a calcite. Em ambos os casos, à medida que a temperatura de sinterização aumenta, as fases

de sílica tendem a desaparecer devido à sua incorporação nas outras fases de augite e pargasite. Assim, a 950°C a intensidade dos picos do quartzo decresceu de forma apreciável, enquanto a augite e a pargasite apresentam picos bem definidos, e de intensidade relativa superior.

Na Figura 4.13 mostra a evolução da microestrutura da espuma VP-CV-C₁ com a temperatura de sinterização. As imagens revelam a existência de poros maiores (menor quantidade de septos por unidade de área) para a espuma sinterizada a 850°C, o que está em total acordo com os resultados obtidos para a densidade aparente e para a resistência mecânica à compressão. Pelo contrário, a amostra sinterizada a 750°C tem valores de densidade aparente e de resistência mecânica à compressão mais elevados devido à sua estrutura porosa menos desenvolvida (mais compacta) com poros de menores dimensões. A amostra sinterizada a 950°C, apesar de mostrar alguns poros de grandes dimensões, é aparentemente menos porosa do que as restantes amostras, provavelmente por uma parte do CO₂ resultante da decomposição do carbonato se ter escapado, facilitada pelo abaixamento da viscosidade do vidro. Esta interpretação está de acordo com as evoluções da densidade aparente e da resistência à compressão em função da temperatura.

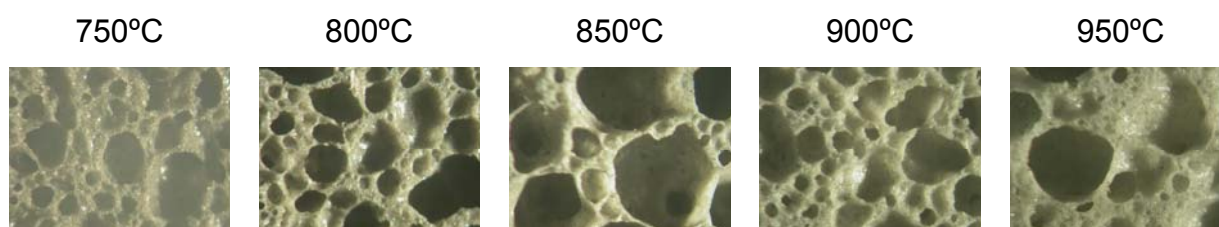


Figura 4.13 – Evolução com a temperatura das microestruturas porosas obtidas a partir da formulação VP-CV-C₁.

Conforme já foi realçado antes no Capítulo 3, a resistência mecânica das amostras à compressão não depende apenas dos valores de densidade aparente (e da porosidade) mas também da microestrutura das paredes que delimitam os poros (septos) e suportam a estrutura. Esse suporte será tão mais eficaz quanto mais espessos forem os septos e menor for a sua porosidade interna. Pelo contrário, septos finos e com uma fracção apreciável de porosidade interna terão

um desempenho mecânico bem mais fraco, mesmo quando a densidade aparente deixe antever melhores valores para esta propriedade.

A Figura 4.14 mostra a microestrutura interna dos septos das amostras VP-CV-C₁ cozidas a 750, 850 e 950°C, respectivamente. A maior espessura dos septos é observada a 750°C e a sua porosidade interna é pouco desenvolvida (Figura 4.14 (a)). O aumento da temperatura de sinterização para 850°C originou uma redução da espessura e um aumento da porosidade interna (Figura 4.14 (b)). A espuma sinterizada a 950°C apresenta septos bem densificadas com espessura relativamente grande quando comparada com a das espumas sinterizadas a 850°C.

Como já foi acima referido, a evolução geral da estrutura porosa e, em particular, da espessura e porosidade interna dos septos, estão intimamente relacionadas com a variação da viscosidade do vidro, a cinética de formação do CO₂ no seu interior, a coalescência dos poros formados, e com o colapso parcial da estrutura porosa devido à libertação de gases para o exterior da amostra à medida que a temperatura de sinterização aumenta. A formação de fases cristalinas e a extensão em que este fenómeno ocorre, a sua dependência da composição de partida e da temperatura de tratamento térmico, são outros factores que determinam a evolução das propriedades finais das espumas, nomeadamente, a densidade aparente e da resistência à compressão.

Os menores valores de densidade aparente são conseguidos para as amostras VP-CV-C₁ e VP-CV-C₂ (850°C) e entre estas, as que apresentam melhor comportamento mecânico são as composições com 1% de carbonato (VP-CV-C₁ e VP-CV-D₁). Deste modo, numa avaliação geral, a composição VP-CV-C₁ sinterizada a 850°C é a amostra escolhida como a que reúne as melhores condições porque apesar de ter um valor de densidade aparente ligeiramente superior a VP-CV-D₂, apresenta um valor mais elevado de resistência mecânica e menor custo que esta porque a calcite é uma matéria-prima mais acessível que a dolomite (cerca de 27 €/ton para a calcite e 30 €/ton para a dolomite, informação recolhida através de um fornecedor destas matérias-primas).

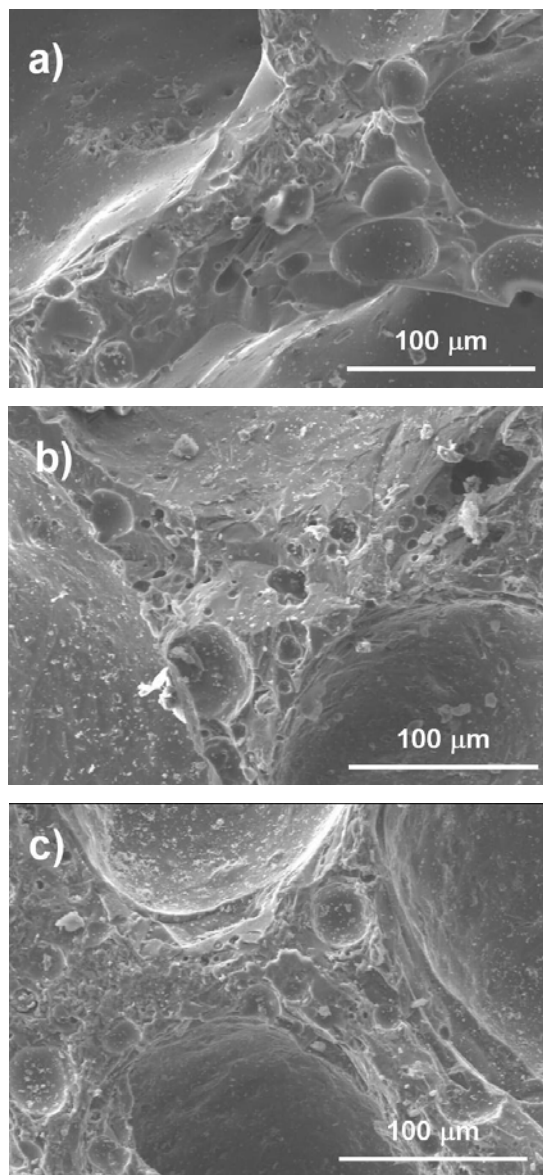


Figura 4.14 – Microestrutura da espuma VP-CV-C₁ sinterizada a: (a) 750°C, (b) 850°C e (c) 950°C.

Na tabela 4.2 estão algumas propriedades das composições com carbonatos sinterizadas a 850°C. Note-se a diferença mínima de valores de valores de densidade aparente entre as composições com 1 e 2% de carbonatos (diferença máxima igual a 0,05 g.cm⁻³) mas com melhor resistência mecânica para a composição GAC₁, sendo a diferença bastante significativa para VP-CV-C₂ e VP-CV-D₂, com diferenças de 1,19 e 1,37 MPa, respectivamente (o valor da resistência mecânica à compressão de VP-CV-C₁ é quase o dobro do valor

apresentado por GAD₂, apesar da diferença de densidades ser apenas de 0,03 g.cm⁻³).

As espumas com 5% de carbonatos apresentam valores bastante mais interessantes para a resistência mecânica à compressão (5,78 e 3,07 MPa para VP-CV-C₁ e VP-CV-D₁, respectivamente) mas à custa de um incremento na densidade aparente e um aumento no custo de produção, graças ao teor mais elevado do carbonato. De qualquer forma, a composição GAD₅ não deixa de ser interessante para aplicações que exijam melhores propriedades mecânicas uma vez que com um incremento de apenas 0,07 g.cm⁻³ no valor da densidade aparente apresenta uma resistência mecânica cerca de 50% superior à espuma VP-CV-C₁.

Tabela 4.2 – Propriedades das espumas sinterizadas a 850°C.

Propriedade	Composições					
	VP-CV-C ₁	VP-CV-C ₂	VP-CV-C ₅	VP-CV-D ₁	VP-CV-D ₂	VP-CV-D ₅
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	0,41	0,36	0,57	0,36	0,38	0,48
Porosidade (%)	81,94	84,14	75,00	83,93	83,11	78,95
Resist. à compressão (MPa)	2,80	1,61	5,78	2,40	1,43	3,07

4.3. Conclusões

A produção de espumas utilizando carbonatos como agentes expansivos é possível mesmo usando teores baixos (1-2%) destes aditivos. De acordo com os resultados obtidos, o processamento destas espumas é optimizado para teores de carbonatos de 1-2% e temperatura de sinterização de 850°C. O facto de o teor requerido de carbonatos poder ser superior ao valor óptimo de 1% determinado para o SiC, está de acordo com o seu menor poder expansivo.

As espumas obtidas utilizando carbonatos como agentes expansivos apresentam valores de densidade aparente e de resistência mecânica à compressão superiores aos verificados para as espumas produzidas com SiC. Contudo não é possível destringir se as melhores propriedades mecânicas derivam apenas das diferenças de densidade aparente, ou se também estarão de algum modo relacionadas com a formação de fases cristalinas. Por outro lado, as espumas com carbonatos são obtidas a temperaturas cerca de 100°C inferiores às espumas com SiC, aspecto interessante que se traduz numa poupança energética significativa. Além disso, os custos associados à calcite ou à dolomite são inferiores (especialmente tratando-se de resíduos, como no caso das lamas de mármore) aos custos do SiC comercial ou mesmo derivada da queima de lixas, caso que requer uma calcinação prévia.

As espumas produzidas com resíduos de vidro, cinzas volantes e carbonatos apresentam valores de resistência à compressão superiores às espumas produzidas com SiC, mesmo quando estas são reforçadas com vidro AD (o valor mais elevado para as espumas com SiC+AD foi de 2,6 MPa e com 1% de calcite é possível produzir espumas com uma resistência à compressão de 2,8 MPa).

CAPÍTULO 5

Conclusões gerais e trabalhos futuros

5.1. Conclusões gerais

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho demonstram que é possível produzir espumas de vidro com boas propriedades (densidade e resistência mecânica à compressão) utilizando diferentes tipos de agentes expansivos (SiC, calcite e dolomite), e que os objectivos propostos inicialmente foram alcançados com êxito.

O uso do SiC como agente expansivo permitiu obter espumas com baixa densidade aparente e bons valores de resistência à compressão utilizando baixos teores de SiC (até 1%) e utilizando temperaturas de sinterização mais baixas (950°C) do que as utilizadas em trabalhos publicados anteriormente.

Foi demonstrado que a incorporação de vidro AD, embora elevando os custos de produção, permite produzir espumas com valores de resistência mecânica mais elevados e com uma microestrutura mais homogênea, podendo ser uma mais-valia para aplicações especiais em que essas características sejam necessárias.

A utilização de lixas como fonte de SiC pode ser uma boa alternativa para reduzir o custo do agente expansivo e para dar um destino aos resíduos das lixas. Os resultados obtidos para as espumas produzidas com S_L mostraram que o uso das granulometrias mais finas (correspondentes às lixas de referências P800 e

P1200) permite produzir espumas de vidro com valores de densidade aparente semelhantes aos obtidos para as espumas preparadas com SiC comercial.

A incorporação de cinzas volantes nas composições de espumas de vidro permite obter materiais com valores de densidade de cerca de 0.2 g.cm^{-3} para uma incorporação máxima de 20% em peso. Este teor foi considerado o valor de referência para as composições preparadas com carbonatos.

As espumas produzidas com cinzas e carbonatos, embora não tendo valores de densidade aparente tão baixos como os apresentados pelas espumas produzidas com SiC, demonstram mesmo assim boas propriedades: densidade aparente com valores de cerca de $0,4 \text{ g.cm}^{-3}$ e resistência à compressão 2,4-2,8 MPa, para as composições com 1% de carbonatos sinterizadas a 850°C . Para além disso utilizam “matérias-primas” de baixo custo (resíduos de vidro, cinzas volantes e carbonatos) e baixas temperaturas de sinterização (850°C), quando comparadas com as necessárias para processar espumas utilizando carboneto de silício (950°C). Para além das vantagens económicas, a utilização destes resíduos como matérias-primas traduz-se ainda num grande benefício ambiental pela redução das quantidades colocadas em aterros.

5.2. Trabalhos futuros

O contributo dado neste trabalho para o estudo de alguns dos factores mais relevantes que determinam a formação de espumas de vidro a partir essencialmente de resíduos industriais não esgotou este tema. Com efeito, outros aspectos também relevantes não puderam ser cobertos durante o tempo limitado que é permitido para a elaboração de uma tese de Mestrado. Por isso deixam-se aqui algumas sugestões de trabalhos que poderão ser realizados no futuro. Estas sugestões incluem:

- Estudo da influência dos parâmetros de sinterização (velocidade de aquecimento, tempo de patamar, arrefecimento controlado);

- Análise qualitativa e quantitativa da porosidade por análise e tratamento de imagem;
- Utilização de um forno que permita acompanhar a formação da espuma através de fotografia durante o tratamento térmico;
- Estudos para a avaliação da possibilidade de incorporação de outros resíduos industriais;
- Avaliação de outras propriedades importantes para estes materiais tais como: condutividade eléctrica das amostras, resistência ao fogo, capacidade de isolamento acústico, etc.

BIBLIOGRAFIA

[Aitcin 98] – P. C. Aïtcin, "High-performance concrete (Modern concrete technology); 5", E & Spon, London, 1998.

[Andreola 05] – F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, R. Falcone, S. Hreglich, "Glass-ceramics obtained by the recycling of end of live cathode ray tubes glasses", Waste Manag., 25, p. 183-189, 2005.

[Aralki 05] – K. Aralki and J.W. Halloran, "Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique", J. Amer. Ceram. Soc., 88 [5], p. 1108-1114, 2005.

[Arita 95] – I.A. Arita, V.M. Castano, D.S. Wilkinson, "Synthesis and Processing of hydroxyapatite ceramic tapes with controlled porosity", J. Mat. Sci. – Mat. Med., 6 [1], p. 19-23, 1995.

[Assis 01] – O.B.G. Assis, M. Ferrante, D.C. Vieira, "Open pore microfiltration membranes produced from waste glass", Glass Technology 42 [3], p. 101-103, 2001.

[Barbieri 99] – I. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, I. Queralt, J.M. Rincon, M. Romero, "Design, obtainment and properties of glass and glass-ceramics from coal fly ash", Fuel, 78, p. 271-276 1999.

[Belardi 98] – G. Belardi, S. Massimilla, L. Piga, "Crystallization of K-L and K-W zeolites from fly-ash", Resources, Conservations and Recycling, 24, p. 167-181, 1998.

[Bennett 92] – H. Bennett, G. J. Oliver, "XRF Analysis of Ceramics, Materials and Allied Materials", John Willey & Sons, 1992.

[Bernardo 06] - E. Bernardo, F. Albertini, "Glass foams from dismantled cathode ray tubes", *Ceramics International* 32, p. 603-608, 2006.

[Blažek 74] – A. Blažek, "Thermal analysis", Editor Julian F. Tyson, London, 1994.

[Boccaccini 97] – A.R. Boccaccini, M. Bucker, J. Bossert, K. Marszalek "Glass matrix composites from coal fly ash and waste glass", *Waste Manag.* 17 [1], p. 39-45, 1997.

[Boss 97] - C.B. Boss, K. J. Fredeen, "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", Perkin Elmer, 1997.

[Bragança 06] – S.R. Bragança, J. Vicenzi, K. Guerino, C.P. Bergmann, "Recycling of iron foundry sand and glass waste as raw material for production of whiteware", *Waste Man. Res.*, 24, p. 60-66, 2006.

[Brusatin 01] – G. Brusatin, G. Scarini, L. Zampieri, *Extended Abstracts of International Congress of Glass*, Edinburgh, Scotland, 1–6 July, Vol. 2, p. 17, 2001.

[Buhrke 98] – V. E. Buhrke, R. Jenkins, D. K. Smith, "A practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis", Wiley-VCH, 1998.

[Carlsson 93] – Carlsson CL, Adriano DC., "Environmental impacts of coal combustion residues", *J. Environ. Qual.*, 22, p. 227–247, 1993.

[Catarino 03] – L. Catarino, J. Sousa, I.M. Martins, M.T. Vieira, M.M. Oliveira, "Ceramic products obtained from rock wastes, *J. of Mat. Proc. Tec.*, 143-144, p. 843-846, 2003.

[Celso 88] – G. F. Celso, "Argilas – O que são e para que servem", Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.

[Coelho 92] – A.M.F.E.S. Coelho, "Utilização de cinzas volantes na descoloração de efluentes de tingimento da indústria têxtil", Tese apresentada para Investigador Auxiliar do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1992.

[Colombo 06] – P. Colombo, "Conventional and Novel Processing Methods for Cellular Ceramics," Philos. Trans. Roy. Soc. A, 364, p. 109–124, 2006.

[Costa 02] – M.G. Costa, M.J.P. Ribeiro, J.A. Labrincha, "Reutilização in situ das lamas residuais de uma indústria cerâmica", Cerâmica Industrial, 7 [5], p. 44-50, 2002.

[Coulter 94] – Coulter Corporation, "Coulter® LS Series", Product Manual, Miami Florida, 1994.

[Coulter 00] – Coulter LS Series, "Coulter LS Series laser diffraction particle size analysers", 2000 (<http://chiwu.chem.cuhk.edu.hk/facility/coulter/default.htm>).

[Couto 01] – D.M.S. Couto, R.F. Silva, F. Castro, J.A. Labrincha, "Attempts of incorporation of metal plating sludges in ceramic products", Industrial Ceramics, 21 [3], p.163-168, 2001.

[CPPE 95] – Companhia Portuguesa de Produção de Energia, "Cinzas volantes, aplicações em Cimentos e betões", Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 56, Jan.-Mar., 1995.

[Cullity 67] – A.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction" 3ª ed, Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1967.

[Dana 05] – K. Dana, J. Dey, S.K. Das, "Synergetic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles", Ceramics International, 31, p. 147-152, 2005.

[Dean 97] – J. R. Dean, "Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy", 2nd edition, John Wiley & Sons, 1997.

[Demidovich 72] – B.K. Demidovich, "Production and application of glass foam", Nauka I Tekhnika, Minsk, 1972 (em Russo).

[DL 99] – Decreto-Lei n.º 516/99 de 2 de Dezembro.

[Ducman 97] – V. Ducman, M. Kovacevic, "The foaming of waste glass", Key Eng. Mat., 132-136, p. 2264-2267, 1997.

[Ebaretombofa 02] – E. Ebaretombofa, J.R.G. Evans, "High porosity hydroxyapatite foam scaffolds for bone substitute", J. Porous Mat., 9, p. 257-263, 2002.

[EC 99] – Report to DGXI, European Commission, "Construction and demolition waste management practices, and their economic impacts", 1999.

[EDP 92] – Relatório Técnico, "Cinzas volantes em pavimentos rodoviários - aplicações com cinzas da Tapada do Outeiro", EDP-Electricidade de Portugal, S.A, DOPR-Produção Térmica, 1992.

[Economakou 01] – A. Ekonomakou, A. Geralis, C.J. Stournaras, "Waterworks sludge into commercial ceramic products", Tiles & Brick Int., 17 [6], p. 398-401, 2001.

[Erol 00] – M. Erol, A. Genç, M.L. Oveçoglu, E. Yucelen, S. Kuçukbayrak, Y. Taptik, "Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes", J. Europ. Cer. Soc., 20, p. 2209-2214, 2000.

[Ewing 97] – G. W. Ewing, M. Dekker, "Analytical Instrumentation Handbook", 2nd Edition, 1997.

[Fernandes 07] – H.R. Fernandes, J.M.F. Ferreira, "Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production", J. Europ. Cer. Soc., 2007, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.037.

[Ferreira 02] – J.M.F. Ferreira, P.M.C. Torres, M.S. Silva, J.A. Labrincha, “Recycling of sludges generated from natural stones cutting processes in ceramic formulations”, Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing, Vol.2, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 389-395, 2002.

[Ferreira 02a] – J.M.F. Ferreira, S. Olhero, A. Lemos, V. Xavier, “Suitability of the ceramic matrixes for recycling industrial inorganic wastes”, Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, Vol.2, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 369-375, 2002.

[Francis 04] – A.A. Francis, R.D. Rawlings, R. Sweeney, A.R. Boccaccini, “Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass”, J. of Non-Crystalline Sol., 333, p. 187-193, 2004.

[Garrn 04] – I. Garrn, C. Reetz, N. Brandes, L.W. Lroh, H. Schubert, “Clot-forming: the use of proteins as binders for producing ceramic foams”, J. Europ. Ceram. Soc., 24, p. 579-587, 2004.

[Gauckler 85] – L.J. Gauckler, M.M. Waeber, C. Conti, M. Jacobduliere, “Ceramic foam for molten-metal filtration”, J. Metals, 37 [9], p. 47-50, 1985.

[Gheroghe 02] – M. Gheorghe, D. Voinitchi, R. Teodorescu, “Solidification / stabilization of some electroplating waste into hydraulic matrix and ceramic matrix; technical correlations”, Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing, Vol.2, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 331-340, 2002.

[Goldstein 81] – J. I. Goldstein, D.E. Newbury, "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis", New York, Plenum Press, 1981.

[Gonzenbach 07] – U.T. Gonzenbach, A.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauckler, “Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams”, J. Amer. Ceram. Soc., 90 [1], p. 16-22, 2007.

[Gorokhovskiy 02] – A. Gorokhovskiy, J.I. Escalante-Garcia, “Inorganic Wastes in the Manufacture of Glass and Glass-Ceramics: Quartz-Feldspar Waste of Ore Refining, Metallurgical Slag, Limestone Dust, and Phosphorus Slurry”, J. of Amer. Ceram. Soc., 85, p. 285-87, 2002.

[Green 03] – D. J. Green, P. Colombo, “Cellular Ceramics: Intriguing Structures, Novel Properties, and Innovative Applications”, Mater. Res. Soc. Bull., 28 [4], p. 296–300, 2003.

[Guo 05] – Z. Guo, S. Palco, M. Rigaud, “Bonding of cement clinker onto doloma-based refractories”, J. Amer. Cer. Soc., 88 [6], p. 1481-1487, 2005.

[Haiying 07] – Z. Haiying, Z. Youcai, Q. Jingsyu, “Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile”, J. Hazardous Mat., 141, p. 106-114, 2007.

[He 05] – Y. He, W. Cheng, H. Cai, “Characterization of α -cordierite glass-ceramics from fly ash”, J. of Hazardous Mat., B120, p. 265-269, 2005.

[Hermans 01] – J.M. Hermans, J.G.J. Peelen, R. Bei, “Recycling of TV glass: profit or doom?”, Amer. Ceram. Soc. Bull., 80 [3], p. 51-56, 2001.

[ISO 95] – International Organization for Standardization, ISO 10545-3, Ceramic tiles – Part 3, 1995.

[Jouenne 79] – C.A. Jouenne, "Traité de céramiques et matériaux minéraux", Paris, Septima, 1979.

[Karamanov 02] – A. Karamanov, R D. Gioacchino, P. Piscella, M. Pelino, A. Hreglich, “Viscosity of iron rich glasses obtained from industrial wastes”, Glass Technol., 43 [1], p. 34-38, 2002.

[Karamberi 07] – A. Karamberi, K. Orkopoulos, A. Moutsatsou, “Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial sub-products”, J. Europ. Cer. Soc., 27, p. 629-636, 2007.

[Károly 07] – Z. Károly, I. Mohai, M. Tóth, F. Wéber, J. Szépvölgyi, “Production of glass-ceramics from fly ash using arc plasma”, J. Europ. Cer. Soc., 27, p. 1721-1725, 2007.

[Kavouras 03] – P. Kavouras, Ph. Komninou, K. Chrissafis, G. Kaimakamis, S. Kokkou, K. Paraskevopoulos, Th. Karakostas, “Microstructural changes of processed vitrified solid waste products”, J. Eur. Ceram. Soc., 23, p. 1305-1311, 2003.

[Kukolev 71] – G.V. Kukolev, I.Y. Piven, “The Tasks on Silicon Chemistry and Physical Chemistry of Silicates”, Vysshaya shkola, Moscow, 1971 (em Russo).

[Lellan 84] – G.W. Mc Lellan, E.B. Shand, Glass Engineering Handbook, McGraw-Hill Book Co., New York, Chapter 19, 1984.

[Lemos 00] – A.F. Lemos, J.M.F. Ferreira, “Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation”, Materials Sci. and Eng., C11, p. 35-40, 2000.

[Leroy 01] – C. Leroy, M.C. Ferro, R.C.C. Monteiro, M.H.V. Fernandes, “Production of glass-ceramics from coal fly ashes”, J. Europ. Cer. Soc., 21, p. 195-202, 2001.

[Leshina 02] – V.A. Leshina, A.L. Pivnev, “Ceramic wall materials using glass waste”, Glass and Ceramics, 59 [9-10], p. 356-358, 2002.

[Luz 07] – A.P. Luz, S. Ribeiro, “Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures”, Ceramic International, 33, p. 761-765, 2007.

[Lyckefeldt 98] – O. Lyckefeldt, J.M.F. Ferreira, “Processing of porous ceramics by “starch consolidation”, J. Europ. Cer. Soc., 18, p. 131-140, 1998.

[Lyer 01] – R.S. Lyer, J.A. Scott, “Power station fly-ash - a review of value-added utilization outside of the construction industry”, Res. Cons. and Recycling, 31, pp. 217-222, 2001.

[Lytle 40] – W.O. Lytle, Pittsburg plate glass, US Patent 2191658, 1940.

[Mann 97] – S. Mann, S.L. Burkett, S.A. Davis, C.E. Fowler, N.H. Mendelsen, S.D. Sims, D. Walsh, N.T. Whilton, "Sol-gel synthesis of organized matter", Chem. Mater., 9 [11], p. 2300-2310, 1997.

[Marfunin 95] – A. S. Marfunin, "Advanced Mineralogy - Volume 2 - Methods and Instrumentations: Results and Recent Developments", Springer-Verlag, 1995.

[Matteuci 02] – F. Matteucci, M. Dondi, G. Guarini, "Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles", Ceramics Int., 28, p. 873-880, 2002.

[Méar 06] – F. Méar, P. Yot, R. Viennois, M. Ribes, "Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass", Ceramics International, 33, p. 543-550, 2006.

[Menezes 05] – R.R. Menezes, H.S. Ferreira, G.A. Neves, H.L. Lira, H.C. Ferreira, "Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles", J. Europ. Cer. Soc., 25, p. 1149-1158, 2005.

[Monteiro 02] – S.N. Monteiro, F.A.N. Silva, "Oily waste treatment by means of incorporation to clay ceramics", Proc. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing, Vol.2, ed. B. Bjorkman, C. Samuelsson, J. Wikstrom, Lulea, Sweden, p. 351-357, 2002.

[Monteiro 04] – S.N. Monteiro, L.A. Peçanha, C.M.F. Vieira, "Reformulations of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations", J. Europ. Cer. Soc., 24, p. 2349-2356, 2004.

[Moutsatsou 06] – A. Moutsatsou, E. Stamatakis, H. Hatzitzotzia, V. Protonotarios, "The utilization of Ca-rich and Ca-Si-rich fly ashes in zeolites production", Fuel, 85, p. 657-663, 2006.

[MS 85] – “OMS: As metas da saúde para todos: metas da estratégia regional europeia da saúde para todos”, Lisboa, Ministério da Saúde, Departamento de Estudos e Planeamento, 1985.

[Olgun 05] – A. Olgun, Y. Erdogan, Y. Ayhan, B. Zeybek, “Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste”, *Ceramics International*, 31, p. 153-158, 2005.

[Oliveira 01] – H.A. Oliveira, É.C. Rabelo Jr., J.C. Bressiani, “Influência de adições de resíduo lama de cal no desenvolvimento microestrutural de revestimento cerâmico”, *Tiles & Brick Int.*, 17 [1], p. 29-31, 2001.

[Owen 43] – W. Owen, Pittsburg plate glass, US Patent 2310457, 1943.

[Park 02] – Y.J. Park, J. Heo, “Nucleation and Characterization kinetics of glass derived from incinerator fly ash waste”, *Ceramics Int.*, 28, p. 669-673, 2002.

[Pereira 04] – L. Pereira, S. Jalali, B Aguiar, “Gestão de resíduos de construção e demolição”, *Workshop Sistemas Integrados de Gestão de Fluxos Específicos de Resíduos*, Lisboa, 2004.

[Querol 95] – Querol X, Alastuey A, Fernadez-Turiel LJ, Lopez-Soler A., “Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminus fly ash”, *Fuel*, 74, p. 1226-1231, 1995.

[Raimondo 07] – M. Raimondo, C. Zanelli, F. Matteucci, G. Guarini, M. Dondi, J.A. Labrincha, “Effect of waste glass TV/PC cathodic tube and screen on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles”, *Ceramics International*, 33, p. 615-623, 2007.

[Rambo 06] – C.R. Rambo, E. Sousa, A.P.N. Oliveira, D. Hotza, “Processing of cellular ceramics”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 89 [11], p. 3373-3378, 2006.

[Ramsey 95] - M. H. Ramsey, P. J. Potts, P. C. Webb, P. Watkins, J. S. Watson, B. J. Coles, "An objective assessment of analytical method precision: comparison

of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks", Chemical Geology 124, p.1-19, 1995.

[Reed 95] – J.S. Reed, "Principles of ceramics processing", second edition, A Wiley-Interscience Publication, 1995.

[Rice 98] – R.W. Rice, "Porosity of ceramics", Marcel Dekker Inc, New York, pp 539, 1998.

[Saikia 00] – N.J. Saikia, P. Sengupta, D.K. Dutta, P.C. Saikia, P.C. Borthakur, "Oil field sludge used to make brick", Am. Ceram. Soc. Bull., 79 [7], p. 71-74, 2000.

[Samtani 01] – M. Samtani, D. Dollimore, K. Alexander, „Thermal characterization of dolomite: kinetics study and effect of procedural variables", Inst. Sci.& Tec., 29 [2], p. 117-132, 2001.

[Scheffler 05] – M. Scheffler and P. Colombo, "Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications", Weinheim, Wiley-VCH, 2005.

[Scherer 76] – G.W. Scherer, "Sintering of Low-density Glasses: I, Theory", J. Amer. Cer. Soc., 60 [5-6], p. 236-239, 1976.

[Schmidt 01] – H. Schmidt, D. Koch, G. Grathwohl, "Micro-/Macroporous ceramics from preceramic precursors", J. Amer. Cer. Soc., 84 [10], p. 2252-55, 2001.

[Segadães 05] – A.M. Segadães, M.A. Carvalho, W. Acchar, "Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products", Applied Clay Sci., 30, p. 42-52, 2005.

[Shan 05] – S.Y. Shan, J.F. Yang, J.Q. Gao, W.H. Zhang, Z.H. Jin, R. Janssen, T. Ohji, "Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica", J. Amer. Ceram. Soc., 88 [9], p. 2594-6, 2005.

[She 03] – J.H. She, T. Ohji, "Fabrications and Characterization of highly porous mullite ceramics", Mat. Chemistry and Physics, 80, p. 610-614, 2003.

[Smith 90] – W. F. Smith, "Principles of Materials Science and Engineering", second edition, McGraw-Hill Publishing Company, 1990.

[Spiridonov 03] – Y.A. Spiridonov, L.A. Orlova, "Problems of glass production", Glass and Ceramics, 60 [9-10], p. 313-314, 2003.

[Steiner 06] – A.C. Steiner, "Foam glass production from municipal waste fly ashes", Tese de doutoramento, Technische Universiteit Eindhoven, Dusseldorf, 2006.

[Tanaka 03] – H. Tanaka, S. Matsumura, S. Furusawa, R. Hino, "Conversion of coal ash to Na-X zeolites", J. of Mat. Sci. Letters, 22, p. 323-325, 2003.

[Thompson 83] – M. Thompson, J. N. Walsh, "A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry", Blackie, 1983.

[Torres 04] – P. Torres, H.R. Fernandes, S. Agathopoulos, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira, "Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations", J. Europ. Cer. Soc., 24, p. 3177-3185, 2004.

[Tucci 04] – A. Tucci, I. Esposito, E. Rastelli, C. Palmonari, E. Rambaldi, "Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix", J. Europ. Cer. Soc., 24, p. 83-92, 2004.

[Tulliani 99] – J. Tulliani, L. Montanaro, T.J. Bell, M.V. Swain, "Semiclosed-cell mullite foams : preparation and macro- and micromechanical characterization", J. Amer. Cer. Soc., 82 [4], p. 961-68, 1999.

[Tulyaganov 94] – D.U. Tulyaganov, "Theoretical and Technological Principles of Glass-Ceramic Technology in the $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ System", Tese de doutoramento, Chemical Technological Institute, Tashkent, 1994.

[Tulyaganov 02] – D.U. Tulyaganov, M.J. Ribeiro, L.A. Labrincha, "Development of glass-ceramics by sintering and crystallization of fine powders of calcium-magnesium-aluminosilicate glass", Ceramics Int., 28, p. 515-520, 2002.

[Vries 95] – A.H. de Vries, "Utilisation of fly-ash into building materials", TNO-TPD Materials Research & Tecnology, Eindhoven, The Netherlands, 1995.

[Youssef 98] – N.F. Youssef, M.F. Abadir, M.A. Shater, "Utilization of soda glass cullet in the manufacture of wall and floor tiles", J. Europ. Cer. Soc., 18, p. 1721-1727 1998.

[Yum 02] – Y.H. Yum, C.H. Yoon, Y.H. Kim, C.K. Kim, S.B. Kim, J.T. Kwon, B.A. Kang, K.S. Hwang, "Glass-ceramic prepared by waste fluorescent glass", Ceramics Int., 28, p. 503-505, 2002.

[Yum 06] – Y.H. Yum, S.B. Kim, B.A. Kang, Y.W. Lee, J.S. Oh, K.S. Hwang, " β -wollastonite reinforced glass-ceramics prepared from waste fluorescent glass and calcium carbonate", J. Mat. Proc. Tec., 178, p. 61-66, 2006.

[Will 97] – J. Will and L. J. Gauckler, "Ceramic Foams as Current Collector in Solid Oxide Fuel Cells SOFC: Electrical Conductivity and Mechanical Behaviour"; in Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells SOFCV, Aachen, Germany. Edited by U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, and W. Lehnert. The Electrochemical Society Inc, Pennington, NJ, 1997.

[Wu 06] – J. P. Wu, A. R. Boccaccini, P. D. Lee, M. J. Kershaw, R. D. Rawlings, "Glass ceramic foams from coal ash waste glass: production and characterization", Adv. in applied Ceramics, 105 [1], p. 32-39, 2006.

[Zawrah 02] – M.F. Zawrah, N.M. Khalil, "Utilisation of Egyptian industrial waste material in manufacture of refractory cement", British Ceramic Transactions, 101 [5], p. 225-228, 2002.

[Zimmer 07] – A. Zimmer, C.P. Bergmann, "Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material", Waste Manag., 27, p. 59-68, 2007.